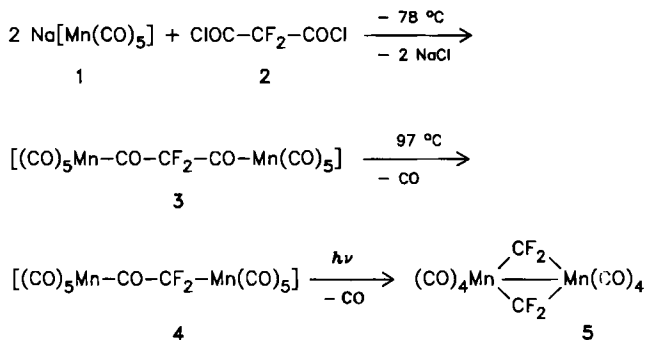


- [4] Curtius-Umlagerung von Cyclopropan-1,1-dicarbonensäuren: J. E. Baldwin, R. M. Adlington, B. J. Rawlings, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 481; M. L. Izquierdo, I. Arenal, M. Bernabé, E. Fernández-Alvarez, *Tetrahedron* 40 (1985) 215.
- [5] U. Schöllkopf, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 1799; *Chem. Scr.* 25 (1985) 105.
- [6] M. Regitz, *Synthesis* 1972, 351.
- [7] Den alternativen Bildungsweg für **10**, die Addition von **8** an **3** gefolgt von Stickstoffeliminierung, halten wir für unwahrscheinlich, weil sich Diazoalkane an isolierte, ungespannte oder nicht-aktivierte Doppelbindungen nicht bereitwillig addieren.
- [8] Cyclopenten und Cyclohepten reagieren analog. Andere Olefine wurden noch nicht geprüft.
- [9] **13**: Farblose Nadeln aus *n*-Hexan/Aceton. Kristalldimensionen: $0.6 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$, $P2_12_12_1$, $a = 965.7(1)$, $b = 1190.0(1)$, $c = 1304.2(1) \text{ pm}$, $V = 1.499 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\mu = 0.08 \text{ mm}^{-1} (\text{MoK}\alpha)$; 3524 gemessene Reflexe, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, 1104 symmetrieunabhängige Reflexe mit $|F| > 3\sigma_F$ zur Strukturlösung (direkte Methoden) und -verfeinerung verwendet; C-, N- und O-Atome anisotrop verfeinert, H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem „riding“-Modell verfeinert (nur die Koordinaten der H-Atome der Aminogruppe und des Cyclopropanrings frei verfeinert), $R = 0.087$ ($R_w = 0.074$, $w^{-1} = \sigma_i^2 + 0.0006 \cdot F^2$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51 698, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] U. Schöllkopf, U. Groth, C. Deng, *Angew. Chem.* 93 (1981) 793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 798. Der Bisactimether **4** ist kommerziell bei Merck-Schuchardt erhältlich.
- [11] Durch Kapillar-GC bestimmt.

CF₂-verbrückte Metallkomplexe**

Von Wolfgang Schulze, Hans Hartl und Konrad Seppelt*

CH₂-verbrückte Metallkomplexe sind intensiv untersucht worden; sie sind von Interesse im Hinblick auf den Mechanismus katalytischer Prozesse wie der Fischer-Tropsch-Synthese^[1]. Trotz der Analogie zwischen CH- und CF-Verbindungen ist über CF₂-verbrückte Metallkomplexe wenig bekannt, da sich die gängigen Methoden zur Herstellung von CH₂-verbrückten Metallkomplexen nicht für CF₂-verbrückte eignen. Seel et al. haben die Komplexe [Co₂(CF₂)(CO)₇], [Co₂(CF₂)₂(CO)₆] und [Fe₂(CF₂)₂(CO)₇] beschrieben^[2,3], allerdings ohne genauere Strukturangaben. Wir berichten hier anhand von zwei Beispielen über einen Weg zu CF₂-verbrückten Metallkomplexen sowie über deren strukturelle Eigenschaften.



Natriumpentacarbonylmanganat **1** reagiert mit Difluormalonyldichlorid **2** zur Malonylverbindung **3**, die sich bei

Erhitzen fast vollständig unter CO-Abspaltung zum Difluoracetylkomplex **4** zersetzt. Weiteres Erhitzen führt nur zum bekannten [(CO)₅MnCF₃]. UV-Bestrahlung ergibt jedoch neben Mn₂(CO)₁₀ den doppelt CF₂-verbrückten Komplex **5**. Nach einer Röntgen-Strukturanalyse ist **5** hochsymmetrisch (Abb. 1). Die zu den CF₂-Brücken *trans*-ständigen CO-Liganden sind enger gebunden als die *cis*-ständigen.

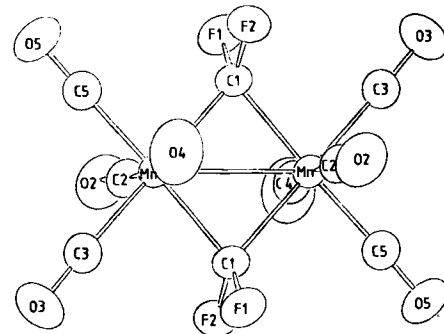
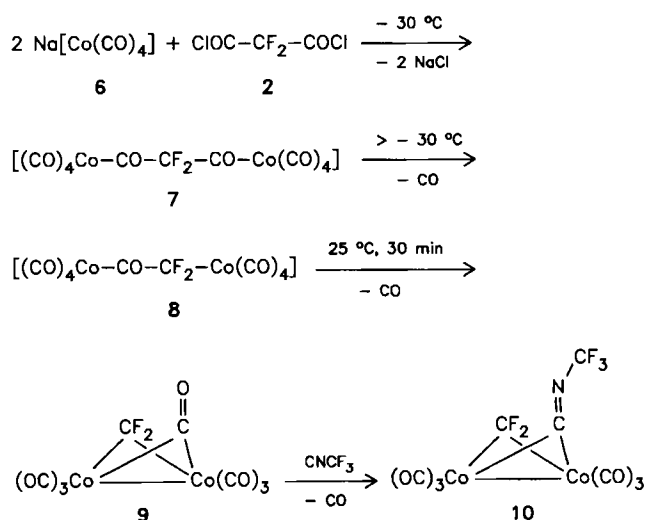


Abb. 1. Struktur von [(CO)₄Mn(μ-CF₂)₂Mn(CO)₄] **5** im Kristall. Kristalldaten: $P2_1/n$, $a = 8.367(2)$, $b = 10.613(3)$, $c = 7.996(2) \text{ Å}$, $\beta = 90.01(2)^\circ$, $V = 710.04 \text{ Å}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 2.03 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 8.9 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.020$, $R_1 = 0.033$; 3024 Reflexe gemessen, davon 1248 kristallographisch unabhängig beobachtet ($I > 2.0\sigma(I)$), 110 verfeinerte Parameter. Die oktaedrische Umgebung der Manganatome ist weitgehend gewahrt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Mn-Mn 2.664(3), Mn-C1 2.026(4), Mn-C2 1.880(6), Mn-C3 1.846(4), C1-Mn-C1 98.2(1), F1-C1-F2 102.7(2). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51 697, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Wird Natriumtetracarbonylcobaltat **6** mit Difluormalonyldichlorid **2** umgesetzt, so findet die mehrfache CO-Abspaltung bereits bei Raumtemperatur statt. Die intermediär auftretenden Komplexe **7** und **8** wurden nur ¹⁹F-NMR-



spektroskopisch nachgewiesen ($\delta(\text{F}) = -92.3$ bzw. -32.2). Der Co₂-Komplex **9** entsteht als Endprodukt in hohen Ausbeuten; die orangefarbene Flüssigkeit ist wahrscheinlich mit der von Seel et al. beschriebenen Verbindung

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dr. W. Schulze, Prof. Dr. H. Hartl
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Freien Universität
Fabeckstraße 34-36, D-1000 Berlin 33

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. D. Lentz für Trifluormethylisocyanid.

[Co₂(CF₂)(CO)]^[2] identisch. Das ¹³C-NMR-Spektrum von **9** (bis –40°C) zeigt ein Singulett für die im zeitlichen Mittel äquivalenten CO-Gruppen sowie ein Triplett für die CF₂-Gruppe. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum verändert sich bis –100°C das Singulett der CF₂-Gruppe (δ=44.7) nicht. Der intramolekulare CO-Austausch aller CO-Liganden muß also auch bei –100°C noch schnell sein.

Die CO-Brücke, die am intramolekularen Austausch offensichtlich teilnimmt, kann durch den CNCF₃-Liganden, der Brückenpositionen stark bevorzugt^[4], ersetzt werden (**9**→**10**). Die beiden Fluoratome der CF₂-Gruppe von **10** sind nicht äquivalent; die Kopplungskonstante der geminalen Fluoratome ist sehr klein (12.2 Hz). Im Prinzip sollte die hier beschriebene Methode zur Einführung von CF₂-Brücken verallgemeinerbar sein.

Arbeitsvorschriften

3: Zu 4 mmol **1** [**5**] in 80 mL wasser- und sauerstofffreiem Tetrahydrofuran (THF) werden bei –78°C unter Rühren 2.2 mmol **2** gegeben. Nach 2 h Rühren, langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur und Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt ein gelboranger schmieriger Feststoff zurück. Der in CH₂Cl₂ lösliche Anteil wird über Kieselgel mit CH₂Cl₂/Petrolether 40–60 (1:3) bei 0°C chromatographiert (Säule 4×60 cm). **3** wird als fast farblose Zone eluiert. Nach Kristallisieren aus CH₂Cl₂/Pentan bei –40°C erhält man **3** als luftstabile, blaßgelbe Nadeln. Ausbeute: 445 mg (55%). Fp=97°C (Zers.). – MS: *m/z* 496 (*M*⁺) und Fragmente. IR (Pentan) ν(CO)=2122 (m), 2067 (w), 2039 (vs), 2013 (s), 1641 (m, br) cm^{–1}. ¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂, CFCI₃ ext.): δ=–96.5.

4: 1 mmol **3** wird unter Argon 15 min bei 97°C unter Gasentwicklung geschmolzen. Nach Abkühlung wird der gelbbraune Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst und über Kieselgel mit CH₂Cl₂/Petrolether 40–60 (1:3) bei 0°C chromatographiert (Säule 4×60 cm). **4** wird als gelbe Zone eluiert; luftstabile, gelbe Kristalle werden durch Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Pentan erhalten. Ausbeute: 398 mg (85%). Fp=99°C (Zers.). – MS: *m/z* 468 (*M*⁺) und Fragmente. IR (Pentan) ν(CO)=2113 (s), 2038 (vs, sh), 2022 (s), 2007 (vs), 1967 (w), 1641 (m, sh) cm^{–1}. ¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂, CFCI₃ ext.): δ=–41.7.

5: 0.1 mmol **4** in 250 mL Pentan werden unter Inertgas in einer Photolyseumlaufapparatur bei 0°C 30 min mit einer Phillips-Tauchlampe (HPK 125 W) bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird der gelborange Rückstand in wenigen mL CH₂Cl₂ aufgenommen. Die Lösung wird über eine Mitteldrucksäule über Kieselgel mit Pentan chromatographiert (Säule: 2.5×60 cm, Kieselgel Merck 0.015–0.040 mm). Die zweite, orange Zone enthält **5**. Die Pentanlösung wird auf ca. 10 mL eingengt; die langsame Abkühlung der Lösung auf –50°C ergibt **5** als luftstabile, orange Kristalle. Ausbeute: 5 mg (12%). Fp=118°C. – MS: *m/z* 434 (*M*⁺) und Fragmente. IR (Pentan) ν(CO)=2084 (s), 2035 (vs), 2028 (v), 1985 (w) cm^{–1}. Raman (fest) ν(CO): 2121 (s), 2038 (vs), 2020 (vs), 2004 (m) cm^{–1}. ¹⁹F-NMR (Pentan, CFCI₃ ext.): δ=71.6.

9: Zu 2 mmol **6** [**5**] in 60 mL wasser- und sauerstofffreiem Diethylether werden bei –30°C unter Rühren 1.1 mmol **2** gegeben. Die Lösung verfärbt sich gelborange. Nach Erwärmen und 30 min Rühren wird die Lösung im Hochvakuum fraktionierend umkondensiert. **9** wird bei –30°C als gelber, luftempfindlicher Feststoff aufgefangen, Fp=–2°C. **9** ist thermisch (bis 80°C) und photochemisch stabil. Ausbeute: 325 mg (90%). – Die spektroskopischen Daten (¹⁹F-NMR, IR und MS) sind mit den Literaturwerten identisch [2]. ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, TMS ext.): δ=200.5 (CO), 194.1 (CF₂, J(CF)=390 Hz). ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, CFCI₃ ext.): δ=44.7.

10: Auf eine Lösung von 2 mmol **9** in 10 mL Pentan werden im Hochvakuum 2 mmol CNCF₃ kondensiert. Die Lösung wird unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Fraktionierende Kondensation im Hochvakuum liefert **10** in der auf –60°C gekühlten Falle. Luftempfindliche, gelborange Kristalle, Fp=–18°C. Ausbeute: quantitativ. – MS: *m/z* 431 (*M*⁺) und Fragmente. IR (Pentan) ν(CO)=2140 (s), 2110 (vs), 1990 (vs), 2038 (m), ν(CN)=1720 (s, br) cm^{–1}. ¹⁹F-NMR (Pentan, CFCI₃ ext.): δ=43.3, 26.1 (CF₂, J=12.2 Hz), –58.8 (CF₃). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, TMS ext., –25°C): δ=196.0 (CO), 192.3 (CF₂), J(CF)=395 Hz, 236 (CN), 116.5 (CF₃), J(CF)=263 Hz.

Eingegangen am 9. Oktober,
veränderte Fassung am 2. Dezember 1985 [Z 1491]

Einfache Synthese einer neuen Klasse achtgliedriger Heterocyclen aus 1-Azabutadienen**

Von José Barluenga*, Miguel Tomás, Alfredo Ballesteros,
Vicente Gotor, Carl Krüger* und Y.-H. Tsay

1-Azabutadiene (2-Propen-1-imine) sind nützliche Bausteine für organische Synthesen^[1]. Die stabileren, leicht erhältlichen 4-Amino-1-azabutadiene **1**^[2] haben sich als wertvolle Ausgangsmaterialien für die Herstellung fünf- und sechsgliedriger Stickstoff-Heterocyclen erwiesen, von denen einige auch andere Heteroatome (O, S, P) im Ring enthalten^[3]. Auch Organosiliciumverbindungen werden vielfältig in Synthesen eingesetzt^[4]. Die Anwendung von Spezies mit Si–N-Bindungen zum Aufbau stickstoffhaltiger funktioneller Gruppen^[5] und Heterocyclen^[6] ist bekannt.

Wir berichten über die leichte, regioselektive Herstellung einer neuen Klasse achtgliedriger Stickstoff-Heterocyclen. Umsetzung von **1** mit Dichlordiphenylsilan bei Raumtemperatur ergab hohe Ausbeuten an substituierten 1,2-Dihydro-1,3,2-diazasilinen **2**^[7]. Bei Zugabe von Acetylendicarbonsäureestern zu **2** in Benzol und Erwärmen auf 60°C entstanden die 1,5-Diazocin-2(1*H*)-one **3** in guten Ausbeuten^[7,8]; Tabelle 1 zeigt Beispiele.

Wir erklären die Bildung der Verbindungen **3** durch Addition der Imin-N–Si-Bindung an die aktivierte CC-Dreifachbindung^[9] des Esters und eine anschließende Si-unterstützte intramolekulare Umlagerung.

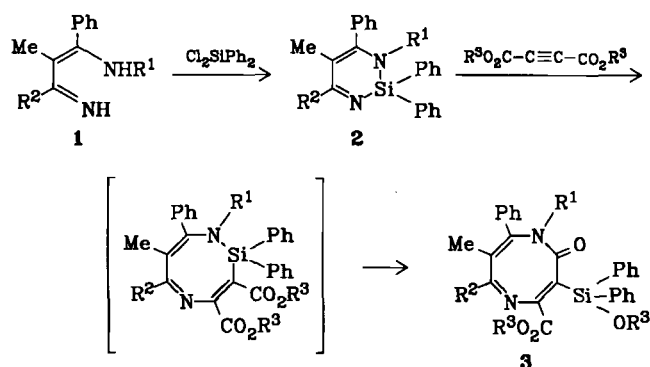


Tabelle 1. 1,2-Dihydro-1,3,2-diazasiline **2** und 1,5-Diazocin-2(1*H*)-one **3** aus 4-Amino-1-azabutadienen **1**. Tol = 4-Tolyl, cHex = Cyclohexyl.

	R ¹	R ²	Produkte 2		R ³	Produkte 3	
			Ausb. [%]	Fp [°C] [a, b]		Ausb. [%] [c]	Fp [°C] [a]
a	Ph	Ph	95	260–262	Me	71	172–174
b	Ph	Ph			Et	69	185–186
c	Ph	Tol	93	169–171	Et	67	186–187
d	Ph	Tol			Me	61	164–166
e	Tol	Ph	91	237–239	Me	63	170–172
f	Tol	Tol	89	160–162	Me	60	167–169
g	Ph	cHex	90	133–135	Me	62	148–149

[a] Umkristallisiert aus Hexan-Chloroform; Schmelzpunkte nicht korrigiert.
[b] Zersetzung. [c] Bezogen auf **1**.

[*] Prof. Dr. J. Barluenga, Dr. M. Tomás, A. Ballesteros,
Prof. Dr. V. Gotor
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química,
Universidad de Oviedo, SP-33071-Oviedo (Spanien)
Prof. Dr. C. Krüger, Y.-H. Tsay
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
D-4330 Mülheim an der Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil durch die Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica (CAICYT) gefördert.

- [1] W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 159; *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117.
[2] F. Seel, R. D. Flaccus, *J. Fluorine Chem.* 12 (1978) 81.
[3] F. Seel, G. V. Rösenthaler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 386 (1971) 297.
[4] I. Brüdgam, H. Hartl, D. Lentz, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 721.
[5] R. B. King, *Adv. Organomet. Chem.* 2 (1964) 158 ff.