

[Co<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)(CO)]<sup>[2]</sup> identisch. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **9** (bis -40°C) zeigt ein Singulett für die im zeitlichen Mittel äquivalenten CO-Gruppen sowie ein Triplett für die CF<sub>2</sub>-Gruppe. Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum verändert sich bis -100°C das Singulett der CF<sub>2</sub>-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 CNCF<sub>3</sub>-Liganden, der Brückenpositionen stark bevorzugt<sup>[4]</sup>, ersetzt werden (**9**→**10**). Die beiden Fluoratome der CF<sub>2</sub>-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 CF<sub>2</sub>-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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lösliche Anteil wird über Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether 40-60 (1:3) bei 0°C chromatographiert (Säule 4×60 cm). **3** wird als fast farblose Zone eluiert. Nach Kristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan bei -40°C erhält man **3** als luftstabile, blaßgelbe Nadeln. Ausbeute: 445 mg (55%). Fp=97°C (Zers.). - MS: *m/z* 496 (*M*<sup>+</sup>) und Fragmente. IR (Pentan) ν(CO)=2122 (m), 2067 (w), 2039 (vs), 2013 (s), 1641 (m, br) cm<sup>-1</sup>. <sup>19</sup>F-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CFCI<sub>3</sub> 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und über Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan erhalten. Ausbeute: 398 mg (85%). Fp=99°C (Zers.). - MS: *m/z* 468 (*M*<sup>+</sup>) und Fragmente. IR (Pentan) ν(CO)=2113 (s), 2038 (vs, sh), 2022 (s), 2007 (vs), 1967 (w), 1641 (m, sh) cm<sup>-1</sup>. <sup>19</sup>F-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CFCI<sub>3</sub> 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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 Pentanolösung 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*<sup>+</sup>) und Fragmente. IR (Pentan) ν(CO)=2084 (s), 2035 (vs), 2028 (v), 1985 (w) cm<sup>-1</sup>. Raman (fest) ν(CO): 2121 (s), 2038 (vs), 2020 (vs), 2004 (m) cm<sup>-1</sup>. <sup>19</sup>F-NMR (Pentan, CFCI<sub>3</sub> 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 (<sup>19</sup>F-NMR, IR und MS) sind mit den Literaturwerten identisch [2]. <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS ext.): δ=200.5 (CO), 194.1 (CF<sub>2</sub>, J(CF)=390 Hz). <sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CFCI<sub>3</sub> ext.): δ=44.7.

**10:** Auf eine Lösung von 2 mmol **9** in 10 mL Pentan werden im Hochvakuum 2 mmol CNCF<sub>3</sub> 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*<sup>+</sup>) und Fragmente. IR (Pentan) ν(CO)=2140 (s), 2110 (vs), 1990 (vs), 2038 (m), ν(CN)=1720 (s, br) cm<sup>-1</sup>. <sup>19</sup>F-NMR (Pentan, CFCI<sub>3</sub> ext.): δ=43.3, 26.1 (CF<sub>2</sub>, J=12.2 Hz), -58.8 (CF<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS ext., -25°C): δ=196.0 (CO), 192.3 (CF<sub>2</sub>, J(CF)=395 Hz), 236 (CN), 116.5 (CF<sub>3</sub>, 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<sup>[1]</sup>. Die stabileren, leicht erhältlichen 4-Amino-1-azabutadiene **1**<sup>[2]</sup> 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<sup>[3]</sup>. Auch Organosiliciumverbindungen werden vielfältig in Synthesen eingesetzt<sup>[4]</sup>. Die Anwendung von Spezies mit Si-N-Bindungen zum Aufbau stickstoffhaltiger funktioneller Gruppen<sup>[5]</sup> und Heterocyclen<sup>[6]</sup> ist bekannt.

Wir berichten über die leichte, regioselective 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**<sup>[7]</sup>. 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<sup>[7,8]</sup>; Tabelle 1 zeigt Beispiele.

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

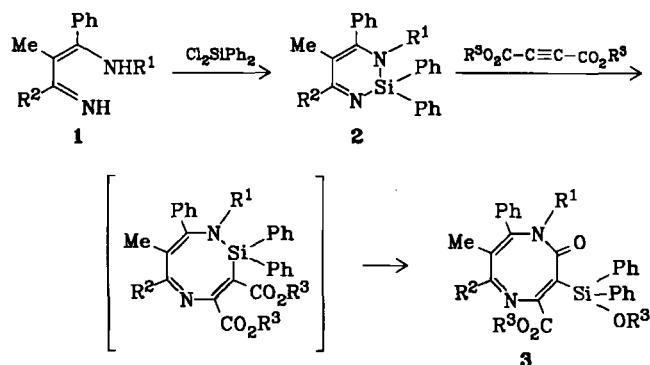


Tabelle 1. 1,2-Dihydro-1,3,2-diazasiline **2** und 1,5-Diazocin-2(1*H*)-one **3** aus 4-Amino-1-azabutadienen **1**. Tol = 4-Tolyl, cHex = Cyclohexyl.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Produkte <b>2</b>		R <sup>3</sup>	Produkte <b>3</b>	
			Ausb. [%]	Fp [°C] [a, b]		Ausb. [%] [c]	Fp [°C] [a]
<b>a</b>	Ph	Ph	95	260-262	Me	71	172-174
<b>b</b>	Ph	Ph			Et	69	185-186
<b>c</b>	Ph	Tol	93	169-171	Et	67	186-187
<b>d</b>	Ph	Tol			Me	61	164-166
<b>e</b>	Tol	Ph	91	237-239	Me	63	170-172
<b>f</b>	Tol	Tol	89	160-162	Me	60	167-169
<b>g</b>	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. Röschenhaler, *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.

Die Verbindungen **3** wurden durch Elementaranalysen, IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR- sowie Massenspektren charakterisiert<sup>[10]</sup>. Die Röntgen-Strukturanalyse von **3c** beweist die Richtigkeit der Zuordnungen<sup>[11]</sup> (Abb. 1).

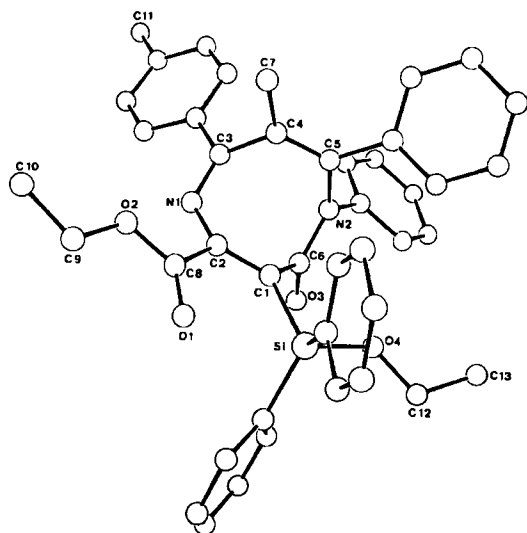
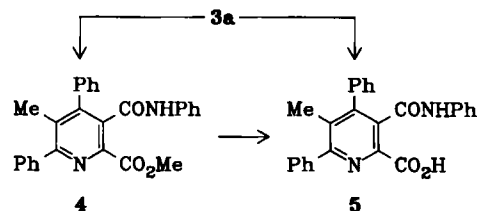


Abb. 1. Struktur von **3c** im Kristall [11].

Die Heterocyclen **3** lagern sich in saurer und basischer Lösung unter Desilylierung in die entsprechenden Pyridine um. **3a** ergab bei Raumtemperatur mit Trifluoressigsäure (Molverhältnis 1:2) in Chloroform (48 h) oder mit Iodwasserstoffsäure in Benzol (6 h), das heißt mit Reagentien, die die Protodesilylierung von Vinylsilanen hervorgerufen<sup>[12]</sup>, quantitativ den Ester **4** ( $\text{Fp} = 196\text{--}198^\circ\text{C}$ ). Die Ringverengung von **3a** fand auch unter den Bedingungen der normalen Esterhydrolyse statt (KOH, EtOH, Rückfluß, 5 h), wobei die Säure **5** ( $\text{Fp} = 180\text{--}182^\circ\text{C}$ ) über das Kaliumsalz erhalten wurde; auch **4** ließ sich zu **5** hydrolyisieren.



Die hier beschriebene Synthese eröffnet einen leichten Zugang zu 1,5-Diazocin-2(1H)-onen **3**, die unseres Wissens noch nicht beschrieben worden sind<sup>[13]</sup>. Analoge Perhydroderivate liegen in den Homalin-Alkaloiden vor<sup>[14]</sup>; substituierte 3,4-Dihydro-1,5-benzodiazocin-2(1H)-one sollen biologisch aktiv sein<sup>[15]</sup>.

Eingegangen am 9. September,  
veränderte Fassung am 15. November 1985 [Z 1455]

[1] a) S. Cheng, A. T. Lupo, Jr., F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7696; b) M. Komatsu, H. Ohgishi, S. Takamatsu, Y. Oshiro, T. Agawa, *Angew. Chem.* 94 (1982) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 213; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 483; c) M. Komatsu, S. Takamatsu, M. Uesaka, S. Yamamoto, Y. Oshiro, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 2691; d) D. L. Boger, *Tetrahedron* 39 (1983) 2869.

[2] H. Hoberg, J. Barluenga, *Synthesis* 1970, 142.

[3] a) J. Barluenga, M. Tomás, V. Rubio, V. Gotor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 675; b) J. Barluenga, J. Jardón, V. Rubio, V. Gotor, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1379; c) J. Barluenga, J. F. López-Ortiz, M. Tomás, V. Gotor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1981, 1891; d) J. Barluenga, J. Jardón, F. Palacios, V. Gotor, *Synthesis* 1985, 309.

- [4] a) E. C. Colvin: *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London 1981; b) W. P. Weber: *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer, New York 1983; c) Z. N. Parnes, G. I. Bolostova, *Synthesis* 1984, 991.
- [5] a) I. Fleming in D. Barton, W. P. Ollis (Hrsg.): *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford 1979, S. 592; b) R. J. P. Corriu, V. Huynh, J. J. E. Moreau, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1887; c) R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, M. Pataud-Sat, *Organometallics* 4 (1985) 623.
- [6] a) F. Z. Basha, J. F. De Bernardis, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5271; b) A. Shanzer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 327; C. H. Yoder, J. J. Zuckerman, *Chem. Commun.* 1966, 694.
- [7] *Arbeitsvorschrift*: Zu einer Lösung von 5 mmol **1** in 12 mmol  $\text{Et}_3\text{N}$  wurde unter Argon langsam eine Lösung von 6 mmol  $\text{Cl}_3\text{SiPh}_2$  in 20 mL Benzol gegeben. Die Mischung wurde etwa 12 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert ( $\text{Et}_3\text{NHCl}$ ) und mit 6 mmol Acetylendicarbonsäureester 24 h auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Hydrolysisieren mit 80 mL 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde mit Ether extrahiert und eingengt; Säulenchromatographie (Silicagel, Hexan-Ether 2:1) und Umkristallisation (Hexan-Chloroform) ergaben reine Diazocine **3**. Die Diazasiline **2** konnten vor dem Zusatz des Esters durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisation aus Hexan-Chloroform isoliert werden.
- [8] Azabutadiene **1** reagieren mit Acetylendicarbonsäureestern; J. Barluenga, S. Fustero, V. Gotor, *Synthesis* 1975, 191.
- [9] Addition einfacher Silylamine an Acetylendicarbonsäureester siehe T. A. George, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* 14 (1968) 327.
- [10] Die spektralen Daten der Verbindungen **2** sind in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur, doch zeigt das Massenspektrum nicht den Molekülpeak. Die Struktur **2** wird durch den Befund gestützt, daß die Verbindungen mit 3 N KOH oder Sulfinylnchlorid zu Azabutadienen **1** bzw. zu den bekannten 1,2,6-Thiadiazin-S-oxiden [**3c**] reagieren.
- [11] **3c**, Pbca,  $a = 11.3282(5)$ ,  $b = 19.536(1)$ ,  $c = 34.015(1)$  Å,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.19$  g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 8.71$   $\text{cm}^{-1}$ , Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; 8684 gemessene Reflexe, davon 5298 mit  $I \geq 2\sigma(I)$ ;  $R = 0.056$ ,  $R_w = 0.072$  für 451 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51567, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] a) T. H. Chan, W. Mychajlowski, B. S. Ong, D. N. Harpp, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1526; b) T. H. Chan, I. Fleming, *Synthesis* 1979, 761.
- [13] 1,5-Diazocinsynthesen siehe F. A. L. Anet, J. A. Moore in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 7, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 681.
- [14] a) L. Crombie, R. C. F. Jones, A. R. Mat-Zin, S. Osborne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 960; b) H. H. Wasserman, G. D. Berger, *Tetrahedron* 39 (1983) 2459.
- [15] a) A. V. Bogatskii, S. A. Andronati, T. A. Voronina, V. V. Danilin, L. N. Nerobkova, *Khim.-Farm. Zh.* 14 (1981) 45; b) H. Ott, US-Pat. 3.577.557 (9. Dez. 1966); *Chem. Abstr.* 75 (1971) 49158 v.

## Stabile Selenocarbonyl-ylide\*\*

Von Rudolf Allmann, Franz-Josef Kaiser, Magda Krestel und Gunther Seitz\*

Geeignet „push-pull“ substituierte Carbonyl-ylide<sup>[1,2]</sup> oder Thiocarbonyl-ylide<sup>[3]</sup> haben eine zur Isolierung ausreichende Stabilität und konnten während der letzten zehn Jahre eingehend untersucht werden. Isolierbare Selenocarbonyl-ylide waren dagegen bisher unbekannt<sup>[4]</sup>. Wir berichten über Synthesen und charakteristische Eigenschaften erster, stabiler Verbindungen dieses Typs mit Cyclopropenyl- und Bis(methylen)- oder Bis(imino)cyclopropanid-Funktionen als stabilisierenden Termini.

Wie wir fanden, ist die Selenfunktion in den aus den Cyclopropenylseleniden **6** und Natriumhydrogenselenid gut zugänglichen Diaminocyclopropenselenonen **1**<sup>[5]</sup> ausreichend nucleophil, um Triethylamin aus den Zwitterionen **2**<sup>[6]</sup> oder **3**<sup>[7]</sup> zu verdrängen. Zur Synthese von **4a** [Aus-

\* Prof. Dr. G. Seitz, Apotheker F.-J. Kaiser  
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität  
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg

Prof. Dr. R. Allmann, M. Krestel  
Fachbereich Geowissenschaften der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.