

[$\text{Co}_2(\text{CF}_2)(\text{CO})_7$]^[2]] identisch. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **9** (bis –40°C) zeigt ein Singulett für die im zeitlichen Mittel äquivalenten CO-Gruppen sowie ein Triplet für die CF₂-Gruppe. Im ^{19}F -NMR-Spektrum verändert sich bis –100°C das Singulett der CF₂-Gruppe ($\delta = 44.7$) 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 Röhren 2.2 mmol **2** gegeben. Nach 2 h Röhren, 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) $\nu(\text{CO}) = 2122$ (m), 2067 (w), 2039 (vs), 2013 (s), 1641 (m, br) cm^{–1}. ^{19}F -NMR (CH₂Cl₂, CFCl₃ ext.): $\delta = -96.5$.

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) $\nu(\text{CO}) = 2113$ (s), 2038 (vs, sh), 2022 (s), 2007 (vs), 1967 (w), 1641 (m, sh) cm^{–1}. ^{19}F -NMR (CH₂Cl₂, CFCl₃ ext.): $\delta = -41.7$.

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, orangefarbene Zone enthält **5**. Die Pentanlösung wird auf ca. 10 mL eingeeignet; die langsame Abkühlung der Lösung auf –50°C ergibt **5** als luftstabile, orangefarbene Kristalle. Ausbeute: 5 mg (12%). Fp = 118°C. – MS: m/z 434 (M^+) und Fragmente. IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 2084$ (s), 2035 (vs), 2028 (v), 1985 (w) cm^{–1}. Raman (fest) $\nu(\text{CO})$: 2121 (s), 2038 (vs), 2020 (vs), 2004 (m) cm^{–1}. ^{19}F -NMR (Pentan, CFCl₃ ext.): $\delta = 71.6$.

9: Zu 2 mmol **6** [5] in 60 mL wasser- und sauerstofffreiem Diethylether werden bei –30°C unter Röhren 1.1 mmol **2** gegeben. Die Lösung verfärbt sich gelborange. Nach Erwärmen und 30 min Röhren 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 (^{19}F -NMR, IR und MS) sind mit den Literaturwerten identisch [2]. ^{13}C -NMR (CD₂Cl₂, TMS ext.): $\delta = 200.5$ (CO), 194.1 (CF₂, $J(\text{CF}) = 390$ Hz). ^{19}F -NMR (CD₂Cl₂, CFCl₃ ext.): $\delta = 44.7$.

10: Auf eine Lösung von 2 mmol **9** in 10 mL Pentan werden im Hochvakuum 2 mmol CNCF₃ kondensiert. Die Lösung wird unter Röhren auf Raumtemperatur erwärmt. Fraktionierende Kondensation im Hochvakuum liefert **10** in der auf –60°C gekühlten Falle. Luftpempfindliche, gelborange Kristalle, Fp = –18°C. Ausbeute: quantitativ. – MS: m/z 431 (M^+) und Fragmente. IR (Pentan) $\nu(\text{CO}) = 2140$ (s), 2110 (vs), 1990 (vs), 2038 (m), $\nu(\text{CN}) = 1720$ (s, br) cm^{–1}. ^{19}F -NMR (Pentan, CFCl₃ ext.): $\delta = 43.3$, 26.1 (CF₂, $J = 12.2$ Hz), –58.8 (CF₃). ^{13}C -NMR (CD₂Cl₂, TMS ext., –25°C): $\delta = 196.0$ (CO), 192.3 (CF₂, $J(\text{CF}) = 395$ Hz), 236 (CN), 116.5 (CF₃, $J(\text{CF}) = 263$ Hz).

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

- [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. Röschenthaler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 386 (1971) 297.
[4] I. Brüdgam, H. Hartl, D. Lenz, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 721.
[5] R. B. King, *Adv. Organomet. Chem.* 2 (1964) 158 ff.

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 erhaltlichen 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.

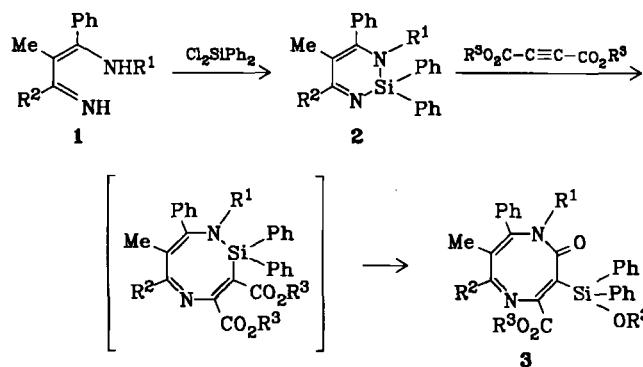


Tabelle 1. 1,2-Dihydro-1,3,2-diazasiline **2** und 1,5-Diazocin-2(1*H*)-one **3** aus 4-Amino-1-azabutadienen **1**. Tol = 4-Tolyl, cHex = Cyclohexyl.

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

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

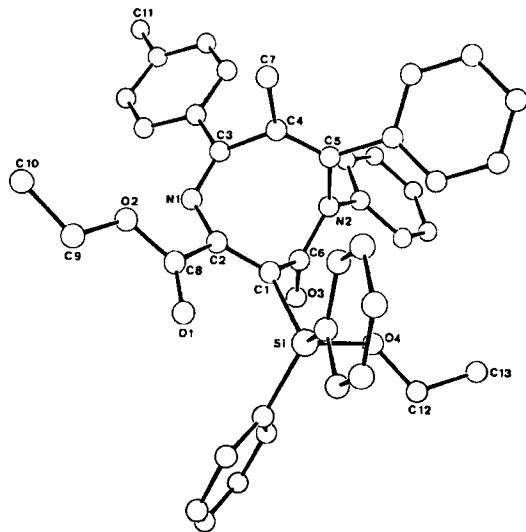
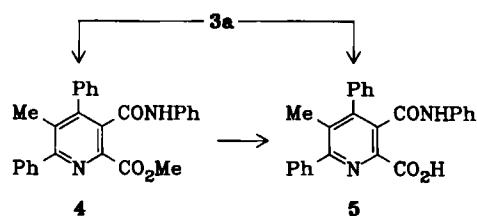


Abb. 1. Struktur von **3c** im Kristall [11].

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 hervorrufen^[12], quantitativ den Ester **4** ($F_p = 196\text{--}198^\circ\text{C}$). Die Ringverengung von **3a** fand auch unter den Bedingungen der normalen Esterhydrolyse statt (KOH, EtOH, Rückfluß, 5 h), wobei die Säure **5** ($F_p = 180\text{--}182^\circ\text{C}$) über das Kaliumsalz erhalten wurde; auch **4** ließ sich zu **5** hydrolyseren.



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

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. Oliver (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 Et₃N wurde unter Argon langsam eine Lösung von 6 mmol Cl₃SiPh₂ in 20 mL Benzol gegeben. Die Mischung wurde etwa 12 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert (Et₃NHCl) und mit 6 mmol Acetylendicarbonsäureester 24 h auf 60°C erhitzt. Nach Hydrolyse mit 80 mL 2 N H₂SO₄ wurde mit Ether extrahiert und eingeeignet; 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 spektalen Daten der Verbindungen **2** sind in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur, doch zeigt das Massenspektrum nicht den Molekülpunkt. Die Struktur **2** wird durch den Befund gestützt, daß die Verbindungen mit 3 N KOH oder Sulfinylchlorid 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, $Z = 8$, $\rho_{\text{rel.}} = 1.19$ g cm⁻³, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 8.71$ 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. Mychaljowskij, 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) 49 158 v.

Stabile Selenocarbonyl-ylide**

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

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

Wie wir fanden, ist die Selonfunktion in den aus den Cyclopropenylumsalzen **6** und Natriumhydrogenselenid gut zugänglichen Diaminocyclopropenselenonen **1**^[5] ausreichend nucleophil, um Triethylamin aus den Zwitterionen **2**^[6] oder **3**^[7] 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.