

Journal of Organometallic Chemistry, 69 (1974) 213–224
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

METALLORGANISCHE DIAZOALKANE

V* CYCLOADDITIONEN VON TRIMETHYLBLEIDIAZOESSIGESTER, $(\text{CH}_3)_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$

RAINER GRÜNING und JÖRG LORBERTH

*Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 31. August 1973)

Summary

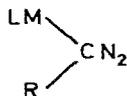
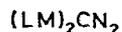
Cycloaddition reactions of trimethyllead diazoacetic ester with activated olefins and acetylenes are described; the structures of the resulting organometallic pyrazoles and pyrazolines are discussed on the basis of the IR, Raman, $^1\text{H-NMR}$ and mass spectra.

Zusammenfassung

Reaktionsprodukte der Cycloadditionen von Trimethylbleidiazooessigester mit aktivierten Acetylenen und Olefinen werden beschrieben. Die Strukturen der erhaltenen Pyrazole bzw. Pyrazoline werden anhand ihrer IR-, Raman-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren diskutiert.

A. Einführung

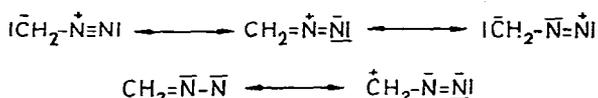
Metallorganische Diazoalkane sind erst um das Jahr 1967 durch Arbeiten von Lappert und Poland [1] in grösserem Umfang bekanntgeworden. Es werden drei Typen unterschieden:



Wobei M das Metall, L ein Ligand und R eine organische Gruppe, z.B. COOC_2H_5 , COCH_3 oder COC_6H_5 sein kann. Die auch α -Heterodiazoalkane genannten

*IV. Mitteil. siehe Ref. 18

metallorganischen Verbindungen besitzen eine Metall–Kohlenstoffbindung; Produkte dieser Art wurden von Li, Na, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd, Hg und Ag dargestellt [2, 3, 4, 5, 6, 7]. Wie aus der organischen Chemie bekannt ist, lassen sich mit Diazoalkanen durch Cycloaddition eine Vielzahl von Verbindungen herstellen, die darüber hinaus auch von ihren metallorganischen Vertretern möglich sein sollten. Neben Substitutionsreaktionen ist in der Reaktivität gegenüber Dipolarophilen eine wichtige Eigenschaft zu sehen. Mesomerieübertragungen lassen den Schluss auf eine Beteiligung einer 1,3-dipolaren Struktur zu, wie man aus den folgenden Grenzstrukturen [8] ersehen kann:



Mit den entsprechenden Dipolarophilen wird eine Cycloaddition derart eingegangen, dass zwei neue σ -Bindungen auf Kosten zweier π -Bindungen entstehen. Eine aktivierte Doppelbindung liefert dabei mit dem genannten 1,3-Dipol unter Aufhebung der Formalladung einen Fünfring [9, 10]:



Die organische Chemie kennt eine Vielzahl von Reaktionen, die auf diesem Wege Pyrazole bzw. Pyrazoline ergeben. Mit Diazoessigester und Acetylendicarbonsäureestern entsteht im Primärschritt nach Übergang der Dreifachbindung in eine Doppelbindung ein Pyrazolenin [12], das durch Erhitzen in ein Isopyrazol bzw. durch Katalyse mit Säure oder Alkali sich in ein Pyrazol umlagert.

Da metallorganische Diazoalkane reaktionsträger sind als ihre rein organischen Vertreter, ist es verständlich, dass man eine aktivierte Mehrfachbindung als Dipolarophil anbieten muss.

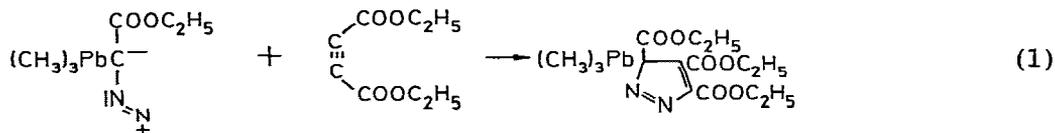
Vertreter dieser Eigenschaften sind Diene, α,β -ungesättigte Carbonyle, Acetylendicarbonsäureester oder auch Dehydrobenzol. Neben den Pyrazolen und Pyrazolinen müssten so auch Oxazole und Triazole möglich sein.

Nach den in den Arbeiten von Lorberth, Mack, Scherer et al. beschriebenen Darstellungen über *N*-Trimethylblei-hexamethyl-disilazan [3, 14, 15] konnte vom Blei der gut charakterisierte Trimethylbleidiazoessigester dargestellt werden. Bei günstigen Ausbeuten und einer relativ guten Beständigkeit sollte dieses metallorganische Diazoalkan für Reaktionen obiger Art ein geeigneter 1,3-Dipol sein. Bereits Brook und Jones [15] konnten mit Cyclisierungen vom Silizium die von Lorberth erwähnte Eignung der metallorganischen Diazoalkane zur Darstellung von Pyrazolen bzw. Pyrazolinen bestätigen. Die davon aufgenommenen IR-, Raman-, 1H -NMR- und Massenspektren des Trimethylbleidiazoessigesters im Vergleich zu den Reaktionsprodukten ergeben Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse in cyclisierten Produkten.

B. Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeiten wurden erste Additionsprodukte von Trime-

thylbleidiazooessigester mit Acetylderivaten hergestellt. Bei den in wasserfreiem Äther durchgeführten Reaktionen mit Acetyldicarbonsäure bzw. den Methyl- und Äthylestern konnten Ausbeuten von annähernd 90% erzielt werden. Die erhaltenen Pyrazole sind farblose kristalline Substanzen, die in CCl_4 , Benzol und Äther schlecht löslich sind, während die Löslichkeit in CHCl_3 bzw. CDCl_3 zur Aufnahme eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ausreichend ist.



Die nach Gl. 1 dargestellten Heterocyclen sind in Tabelle 1 zusammengestellt; das mehrmalige Auftreten von Schmelzpunkten deutet auf Umlagerungen hin, wie sie Castells et al. [16] bei rein organischen Pyrazolen and Pyrazolinen beobachteten [17].

Nur besonders aktivierte Olefine, die mit dem Ester zur Reaktion gebracht wurden, ergaben die erwarteten Pyrazoline. Auch hier kann eine Umlagerung möglich sein, da teilweise mehrere Schmelzpunkte beobachtet wurden; im Vergleich zu den Pyrazolen sind Pyrazoline instabiler. Bei organischen Säuren, die als Dipolarophile verwendet wurden, ist kein eindeutiger Reaktionsablauf zu erkennen, da eine mögliche Stickstoffabspaltung vorausgegangen sein kann.

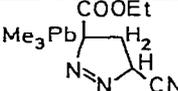
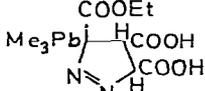
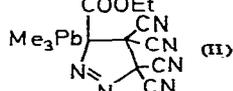
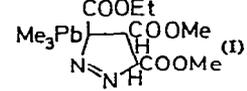
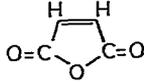
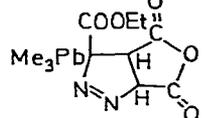
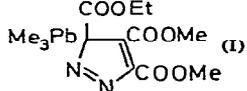
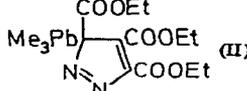
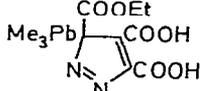
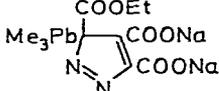
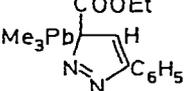
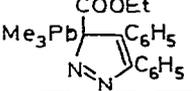
Im folgenden wurden die Substanzen durch Elementaranalyse, IR-, Raman-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektroskopie untersucht.

(a) Massenspektren

Wie aus dem Massenspektrum ersichtlich, ist den dargestellten Pyrazolen und Pyrazolinen die leichte Abgabe einer bzw. dreier Methylgruppen des Bleis zu eigen, eine Tatsache, die für die geringe Intensität der Molekülpeaks verantwortlich ist. Bei Berücksichtigung der Isotopenverhältnisse von annähernd $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} = 1/1/2$ lassen sich bleisubstituierte Fragmente unschwer zuordnen. Wie aus dem Spektrum und dem Fragmentierungsschema hervorgeht, werden neben Methylgruppen auch Methoxy- bzw. Äthoxygruppen bevorzugt abgegeben (Fig. 1 und Fig. 2). Mit den Massenzahlen 208, 223, 238 und 253 sind die jeweils um 15 Massenzahlen verschiedenen Bleiisotopenmuster der Methylbleireste wiedergegeben. Ihre hohen Intensitäten weisen auf eine geringe Metall-Pyrazol-Bindungsstärke hin. Mit der Massenzahl 367 dürfte eine Dimerisierung der Pyrazolfragmente nach Abspaltung der beiden Carbäthoxygruppen nicht ausgeschlossen sein; eine Bleiisotopenstruktur ist nicht zu erkennen.

Reine Pyrazolreste konnten bei Massenzahl 197, 211, 225, 239 und 256 durch ein Vergleichsspektrum von 3,4,5-Tricarbonsäure-3-äthyl-4,5-dimethylpyrazol bestätigt werden. Das Auffinden von Molekülpeaks der Pyrazolderivate von Blei ist durch die leichte Abgabe von Wasserstoff erschwert. Pyrazoline lassen gegenüber Pyrazolen ähnliche Fragmentierungen erkennen; charakteristisch ist auch hier wieder die leichte Wasserstoffabgabe. Durch verminderte Mesomerie und damit geringere Stabilität der Pyrazoline gegenüber Pyrazolen konnte bei geringen Intensitäten erst bei ca. 20-facher Verstärkung ein brauchbares Spektrum erhalten werden. Das 3-Trimethylblei-3-carbonsäureäthylester-5-cyano-

TABELLE 1

Dipolarophil	Produkt	FP ₁ (°C)	FP ₂ (°C)	Ausbeute (%)	Eigenschaft
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$		105 - 125	158	65	weiss krist. ab Fp ₂ Nadeln
$\text{HOOC}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{COOH}$		165 - 170	bis 250 beständig	70	sternförmige Nadeln
$\text{NC}-\overset{\text{CN}}{\underset{\text{CN}}{\text{C}}}=\overset{\text{CN}}{\underset{\text{CN}}{\text{C}}}-\text{CN}$		61		77	sehr wärme- empf., Braun- färbung neigt z. Explosion
$\text{MeOOC}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{COOMe}$		131 - 132		52	bräunliche Krist.
			ab 250 Zersetzung Braunfärbung	85	leicht rosa gefärbte Kristalle
		162 mit Kristp. bei 165	225 Zer- setzung	87	
		144 - 145 ern. Aus- krist. bei 150 - 155	182 - 185 Fp ₃ 235	85.5	
		Sublimiert ab 225		70	
		Keine Reaktion			
		Geringe Langzeitreaktion beobachtbar			
		Geringe Langzeitreaktion beobachtbar			

pyrazolin zeigt eine starke Tendenz, mit der abgespaltenen Cyanogruppe erneut zu reagieren; ferner wird zur Erhöhung der Zahl mesomerer Grenzstrukturen die Ausbildung eines Pyrazolringes angestrebt. Die von weiteren Bleiverbindungen aufgenommenen Spektren lassen keine so eindeutige Zuordnung zu, da die Verbindungen teilweise recht instabil sind. In jedem Falle konnten allerdings die Bleimethylreste bei 253, 238 und 223 neben ^{208}Pb gefunden werden. Ein Versuch der näheren Zuordnung wurde von 3-Trimethylblei-3,4,5-tricarbonsäureäthylesterpyrazol in Fig. 1 gemacht. Wie vielfältig die Fragmentierung dieser Verbindungsklasse sein kann, zeigt das zu obiger Verbindung zusammengestellte Fragmentierungsschema (Fig. 2).

(b) IR- und Ramanspektren

Markante Bandenzüge der Diazoverbindungen im Ultrarotspektrum sind die intensiven Absorptionen der Diazogruppe bei $2195 - 2150 \text{ cm}^{-1}$. Bei den hier entstandenen Produkten geht die CN_2 -Gruppierung in eine C—N-Einfach- bzw. N=N-Doppelbindung über. Verbindungen dieser Art neigen darüber hinaus zu Umlagerungen, so dass am Stickstoffatom ein Wasserstoff- bzw. ein organischer Rest gebunden sein kann. Die Absorption der Carbonylgruppe gibt ebenfalls Aufschluss über evtl. eingetretene Bindungsänderungen gegenüber Diazoverbindungen; sie wird durch Schwächung (intramolekulare Koordination zum Metallatom) nach höheren Wellenlängen verschoben.

Durch die Vielfalt der Schwingungsmöglichkeiten der Pyrazole und Pyrazoline ergibt sich unterhalb 1400 cm^{-1} eine ausgeprägte "finger-print"-Region. Unterhalb 400 cm^{-1} kommen nur noch komplizierte Gerüstschwingungen in Frage, von denen jedoch keine Zuordnung gemacht werden soll. Teilweise trat unter den Bedingungen der IR-Spektroskopie Zersetzung ein, was sich durch veränderte Spektren bei mehrmaligem Registrieren bemerkbar machte; die Bedingungen der Raman-Spektroskopie schlossen eine Aufnahme dieser Substanzen aus. Bei guter Auflösung im Gebiet von $1660 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ sind die drei Valenzschwingungen $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{N}=\text{N})$ und $\nu(\text{C}=\text{C})$ zu erkennen, die auch im Raman-Spektrum vorhanden sind; $\nu(\text{C}-\text{H})$ -Valenzschwingungen um $2950 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ sollen nur erwähnt werden und werden im Spektrum nicht aufgeführt. Die Pyrazoline lassen mit noch vorhandenen Diazobanden um $2100 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ einen nicht eindeutigen Reaktionsverlauf vermuten.

In Tabelle 2 sind die wichtigsten IR-Absorptionsbanden der Cycloadditionsprodukte zusammengestellt.

(c) $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die dargestellten Bleiverbindungen liefern relativ einfache Spektren, bei allen ist der intensive Peak der metallgebundenen Methylgruppen zu erkennen, begleitet von Satellitensignalen, die durch Spin—Spin-Kopplung $J(^{207}\text{Pb}-\text{CH})$ verursacht werden. Die dazu aufgenommenen Integrale bestätigen die Stöchiometrie der Verbindungen. Die Tabelle 3 zeigt die charakteristischen Werte wie Kopplungskonstante, J in Hz und chemische Verschiebung δ in ppm.

Die am Heterocyclus gebundenen Trimethylbleireste zeigen eine deutliche Zunahme der chemischen Verschiebung gegenüber dem Diazoessigester-Derivat. Bis auf das Tetracyanopyrazolin kann eine Konstanz der $J(^{207}\text{Pb}-\text{CH}_3)$ Kopplungskonstanten angenommen werden. Im Vergleich zu den Acetylendicar-

(Fortsetzung s.S. 220)

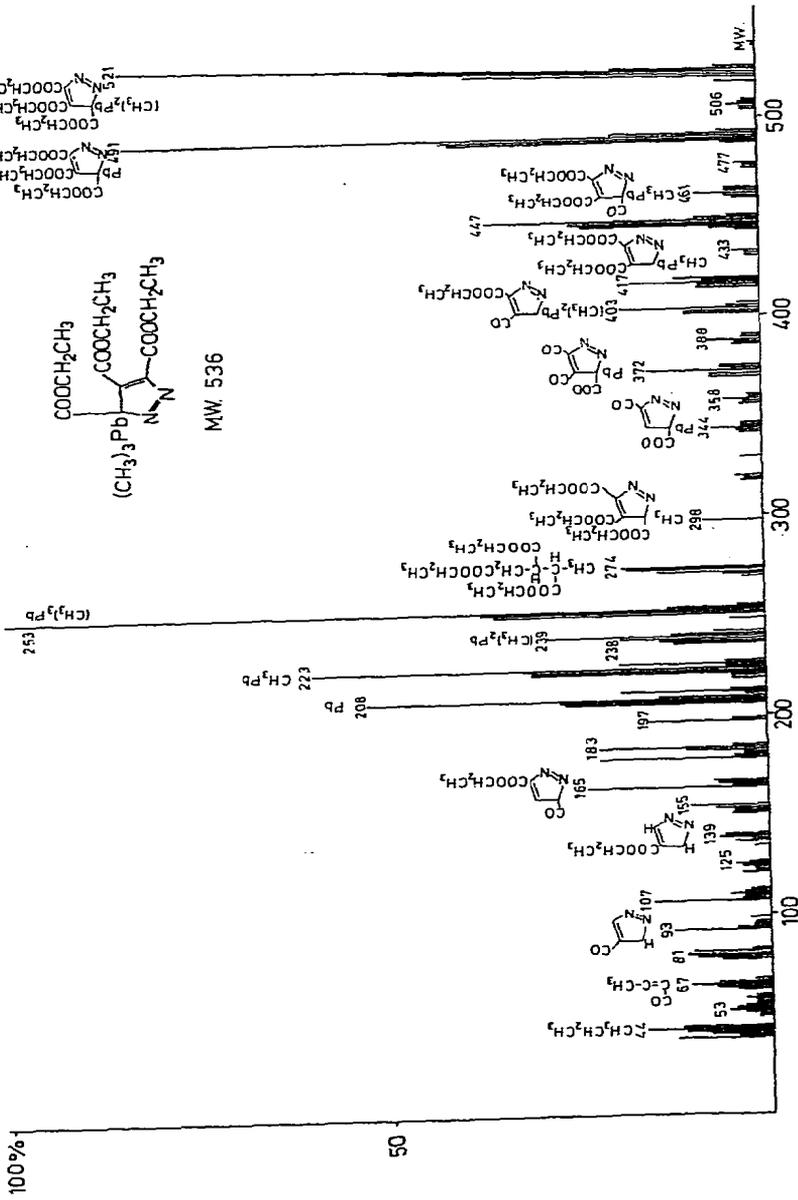
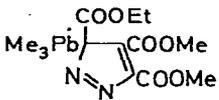
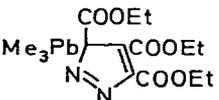
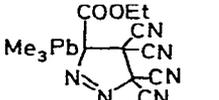
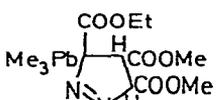
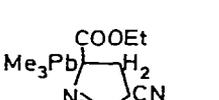


Fig. 1. Massenspektrum von 3-Trimethylblei-3,4,5-tricarbonsäureäthylesterpyrazol.

TABELLE 2
IR-ABSORPTIONSBANDEN DER CYCLOADDITIONSPRODUKTE

Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{N}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{Pb}-\text{C})$	$\nu(\text{Pb}-\text{C})$
$(\text{CH}_3)_3\text{PbCN}_2\text{COOEt}$			1675	1285	514	470
 (I)	1728	1712	1695	1225	500	460
 (II)	1728	1712	1695	1223	505	492
 (II)		1655	1655	1210	500	457
 (I)		1710	1690	1225	500	460
 (I)		1675	1600		496	

bonsäureestern ergeben sich für die Alkoxygruppen deutliche Aufspaltungen mit einer Kopplungskonstante von 2 Hz. Dies ist verständlich, wenn man die Umgebungen der beiden Kohlenstoffatome vergleicht, an denen die Carbonsäuregruppen gebunden sind. Das 3-Trimethylblei-3,4,5-tricarbonsäuretriäthylesterpyrazol zeigt die erwarteten Quartetts und Triplets mit entsprechenden Aufspaltungen. Wie ein Vergleich der Verschiebungen zeigt, fällt das Quartett bzw. Triplett der dem Trimethylbleirest benachbarten Äthoxygruppe mit den aus einer Äthoxygruppe des Acetylendicarbonsäureesters zusammen, wodurch sich ein Intensitätsverhältnis von 1/2 ergibt; die Kopplungskonstante beträgt ebenfalls 2 Hz. Die Deutung der Spektren von 3-Trimethylblei-3,4,5-tricarbonsäure-3-äthyl-4,5-dimethylesterpyrazolin und 3-Trimethylblei-3-carbonsäure-äthylester-4,5-tetracyanopyrazolin bereitet keine grosse Schwierigkeit. Bei letztgenannter Verbindung sind relativ grosse Verschiebungen sowohl des Singulets mit den beiden Satellitensignalen als auch des Triplets und Quartetts bemerkenswert und lassen die elektronenziehende Wirkung der Cyanogruppen erkennen.

TABELLE 3
KOPPLUNGSKONSTANTE, J , UND VERSCHIEBUNG, δ , DER ADDITIONSPRODUKTE

	$\delta(\text{Pb}-\text{CH}_3)$	$\delta(\text{COCH}_2\text{C})$	$\delta(\text{OCH}_3)$	$\delta(\text{OAlk.})$	$J(207\text{Pb}-\text{CH}_3)$	$J(\text{OAlk.})$
$(\text{CH}_3)_3\text{PbCN}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	-1.9	-4.05	-1.00		70.5	
$\text{HCN}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$		-3.83	-0.88			
Pyrazol I	-1.59	-4.34	-1.36	-3.89	67	2
Pyrazol II	-1.43	-4.25	-1.29	-4.29	69	2
Pyrazolin I	-1.52	-4.29	-1.37	-3.83	68	2
Pyrazolin II	-1.6	-4.55	-1.47	-3.51 -3.76	75	

C. Experimenteller Teil

1. Spektren

IR-Spektren wurden auf Perkin—Elmer Geräten PE 457 und PE 225 aufgenommen, wobei für den langwelligen Bereich CsJ-Scheiben Verwendung fanden.

Flüssigkeiten wurden als kapillarer Film, Festsubstanzen als Verreibungen in Nujol, manchmal auch als Pressling in wasserfreiem KBr, vermessen.

Die Registrierung der Raman-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Coderg, Paris, Clichy, Typ PH 1, vorgenommen. Als Anregung dienten Laser der Firma Spectra Physics, Typ 125 und 141.

Kernresonanzspektren wurden mit den Geräten HA 100 und T60 der Firma Varian, Palo Alto, erhalten. Als Standard diente in allen Fällen 1% int. TMS. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ in ppm bezieht sich auf das TMS Signal, wobei zu niedrigeren Feldstärken negative Werte angegeben werden.

Die Vermessung von Massenspektren empfindlicher Substanzen wurde mit einem gekühlten, direkten Probeneinlasssystem an einem Atlas CH 4 Gerät der Firma Varian MAT, Bremen bei 70 eV und einer Ionenquellentemperatur von ca. 50° durchgeführt.

2. Analysen

C, H, N, und Pb-Analysen führte die Firma A. Bernhardt, Elbach über Engelskirchen, durch. Die Analysendaten der Pyrazole und Pyrazoline sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

3. Ausgangsmaterialien

Lösungsmittel wurden absolut wasserfrei und von LiAlH_4 destilliert verwendet. Alle Handhabungen erfolgten entweder im Vakuum oder in Inertgasatmosphäre. $\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$ wurde nach bekannten Vorschriften hergestellt. In reiner Form fällt es dabei bereits bei Zimmertemperatur in kristalliner Form mit einem Schmp. von 33 - 35° an.

Diazomethan erhielten wir nach bewährter Standardvorschrift aus *N*-Nitrosomethylharnstoff durch alkalische Hydrolyse mit 20% KOH in ätherischer Phase; durch 20-stündiges Trocknen der Ätherlösung über festem KOH bei -18° und anschließender Hochvakuumkondensation erhielten wir wasserfreie, hochkonzentrierte Diazomethanlösungen, deren Gehalt wir durch Titration mit 0.1 *N* Benzoesäure bestimmten. Diazoessigsäureäthylester ist ein Handelsprodukt der EGA-Chemie und wurde spektroskopisch auf Reinheit untersucht.

Acetylendicarbonsäureester, Acetylendicarbonsäure, Maleinsäuredimethylester, Tetracyanoäthylen wurden von der Firma Riedel de Hën bezogen.

Maleinsäure wurde durch Umkristallisieren in Wasser gereinigt, Acrylnitril vor der Verwendung destilliert und mit Hydrochinon stabilisiert.

TABELLE 4
ANALYSENDATEN DER PYRAZOLE

	CH ₃ - Ester		CH ₃ CH ₂ - Ester	
	ber. (%)	gef. (%)	ber. (%)	gef. (%)
C	30.8	30.93	33.6	33.85
H	3.94	4.02	4.48	4.63
N	5.52	4.63	5.22	5.31
Pb	40.8	40.60	38.8	38.44

4. Umsetzungen

(a) Darstellung von 3-Trimethylblei-3,4,5-tricarbonsäure-3-äthyl-4,5-dimethyl-esterpyrazol (I)

Molare Mengen von Trimethylbleidiaoessigester und Acetylendicarbon-säuredimethyl- bzw. äthylester werden in wenig absolutem Äther gelöst und gerührt. Bald darauf fällt ein weisser Niederschlag aus und die Gelbfärbung des Diazoessigester hellt sich auf. Der Äther wird im Hochvakuum abgezogen und der Niederschlag im Feinvakuum getrocknet. CH₃-Ester: Fp. I 162°C, Fp. II 225°C, Ausbeute 87%; CH₃CH₂-Ester: Fp. I 144°C, Fp. II 182°C, Fp. III 235°C, Ausbeute 85.5%.

Die Darstellung von 3-Trimethylblei-3,4,5-tricarbonsäure-3-äthyl-4,5-di-äthylesterpyrazol (II) erfolgte analog wie für das Pyrazol (I).

Darstellung von 3-Trimethylblei-3-carbonsäureäthylester-5-cyanopyrazolin

Die ätherische Lösung von Trimethylbleidiaoessigester wird auf -10°C vorgekühlt und mit der molaren Menge Acrylnitril versetzt. Unter Rühren und Erwärmen auf Zimmertemperatur fällt ein Niederschlag aus, der nach Abziehen des Lösungsmittels am Feinvakuum getrocknet wird. Fp. I 105 - 125°C, Fp. II 158°C; Ausbeute 65%. Farblose Kristalle, ab Fp. II Nadeln.

Darstellung von 3-Trimethylblei-3,4,5-tricarbonsäure-3-äthyl-4,5-dimethylester-pyrazolin (Pyrazolin I)

Zur klaren ätherischen Lösung von Trimethylbleidiaoessigester wird tropfenweise unter Kühlung und Rühren die molare Menge Maleinsäuredimethyl-ester gegeben, auf Zimmertemperatur erwärmt und zur Vervollständigung der Reaktion kurze Zeit weitergerührt. Fp. 131 - 132°C, Ausbeute 52%.

TABELLE 5

ANALYSENDATEN DER PYRAZOLINE 3-TRIMETHYLBLEI-3,4,5-TRICARBONSÄURE-3-ÄTHYL-ESTER-4,5-DIMETHYLESTERPYRAZOLIN (I) UND 3-TRIMETHYLBLEI-3-CARBONSÄUREÄTHYL-ESTER-4,5-TETRACYANOPYRAZOLIN (II)

	I		II	
	ber. (%)	gef. (%)	ber.	gef.
C	30.65	30.85	31.65	31.76
H	4.31	4.40	2.84	2.91
N	5.48	4.75	17.01	17.20
Pb	40.66	40.51	42.99	41.78

Darstellung von 3-Trimethylblei-3-carbonsäureäthylester-4,5-tetracyanopyrazolin (Pyrazolin II)

Zur Trimethylbleidiazooessigesterlösung, die auf mindestens -20°C abgekühlt werden muss, wird die vollständig in Äther gelöste Reaktionskomponente eingetropft und gerührt. Es fällt ein weiss-gelblicher Niederschlag aus, der sich bei Zimmertemperatur rasch braun färbt. Das ausgefallene Produkt wird unter guter Kühlung rasch abgenutscht und auf der Fritte im Feinvakuum getrocknet. Fp. 61°C (Zersetzung, neigt zur Explosion.)

Dank

Die Untersuchungen wurden mit Mitteln des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität, Marburg/Lahn, durchgeführt. Unterstützung erfuhren unsere Arbeiten durch den VCI "Fonds der Chemischen Industrie e.V." und durch die Schering AG, Werk Bergkamen (für J.L.); die Deutsche Forschungsgemeinschaft gewährte eine Forschungsbeihilfe (für R.G.); ihnen allen sei hiermit unser Dank ausgesprochen.

Literatur

- 1 M.F. Lappert und J.S. Poland, *Advan. Organometal. Chem.*, 9 (1970) 397.
- 2 E. Buchner, *Ber.*, 28 (1895) 215.
- 3 J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 303.
- 4 U. Schöllkopf und N. Rieber, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 238; *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.*, 6 (1967) 261; *Ber.*, 102 (1969) 488.
- 5 G. Lange, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1972.
- 6 K.D. Kaufmann und K.Z. Rühlmann, *Z. Chem.*, 8 (1968) 262.
- 7 M.F. Lappert, J. Lorberth und J.S. Poland, *J. Chem. Soc., A*, (1970) 2954.
- 8 R. Huisgen, *Angew. Chem.*, 67 (1955) 440.
- 9 R. Huisgen, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 749.
- 10 R. Huisgen, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 329.
- 11 L.C. Behr, R. Fusco und C.H. Jarboe, *Heterocyclic Compounds*, Wiley, New York, 1967.
- 12 R. Huisgen, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 617.
- 13 J. Mack und C.H. Yoder, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 278.
- 14 O.J. Scherer und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 490.
- 15 A.G. Brook und P.F. Jones, *Canad. J. Chem.*, 49 (1971) 11.
- 16 J. Castells, *Chem. Commun.*, (1972) 709.
- 17 G.W. Cowell und A. Ledwith, *Quart. Rev.*, 24 (1970) 119, 331.
- 18 J. Lorberth, F. Schmock und G. Lange, *J. Organometal. Chem.*, 54(1973) 23.