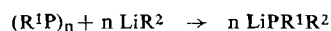


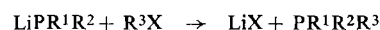
„Eintopfreaktion“ zur Synthese verschiedenartig substituierter Phosphane $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$

Von Max Schmidt und Wolf-Rainer Neeff^[*]

Mit Recht haben soeben Issleib und Krech^[1] auf Grund der Untersuchung der nucleophilen Spaltung von „Phenylphosphor“ mit Phenyllithium auf eine Analogie zwischen elementarem Schwefel, $(-\text{S}-)_x$, und Cyclopolyphosphanen, $(-\text{PR}-)_x$, hingewiesen. Ausgehend von dieser Arbeitshypothese untersuchen wir schon seit längerer Zeit^[2] Abbaureaktionen von Cyclopolyphosphanen mit Lewis-Basen, wie sie vom Schwefel in vielen Beispielen bekannt geworden sind^[3]. Danach sollten die ringförmigen Phosphane $(\text{RP})_n$ mit Organolithiumverbindungen nach



reagieren. Die zu erwartenden Lithiumphosphide könnten ihrerseits mit Organohalogeniden reagieren:



In der Tat lassen sich nach diesem Prinzip — wie wir an vielen Beispielen zeigen konnten — in einer „Eintopfreaktion“ unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß recht einfach die verschiedenartigsten Organophosphane gezielt in brauchbarer Ausbeute erhalten, wenn zur Lösung eines Cyclopolyphosphans $(\text{R}^1\text{P})_n$ gleichzeitig die Lösungen einer Organolithiumverbindung LiR^2 und eines Organochlorids R^3Cl gegeben werden:



Die so erzeugten Phosphane setzen sich erwartungsgemäß mit Methyljodid zu den entsprechenden (wenn R^1 , R^2 und $\text{R}^3 \neq \text{CH}_3$, völlig unsymmetrischen) Phosphoniumsalzen um.

Mit Triorganosilyl-, -germyl- oder -stannyl-chlorid an Stelle von RCl erhält man analog Phosphane mit $\text{P}-\text{Si}$ -, $\text{P}-\text{Ge}$ - bzw. $\text{P}-\text{Sn}$ -Bindungen. Auf naheliegende Nebenreaktionen, die bei diesem offenbar ziemlich allgemein anwendbaren Syntheseverfahren die Ausbeute an den (zum Teil — abhängig von den Substituenten — nur schwierig zu handhabenden und an der Luft zuweilen selbstentzündlichen) einkernigen Phosphanen vermindern, soll hier nicht eingegangen werden.

Bei Verwendung bifunktioneller Halogenalkane überwiegen solche Nebenreaktionen, wodurch die Isolierung einheitlicher Produkte unmöglich gemacht und eine Grenze des Verfahrens aufgezeigt wird.

An gleichen oder verschiedenen Resten R haben wir erfolgreich an Phosphor geknüpft:

CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $t\text{-C}_4\text{H}_9$, C_6H_5 , $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$.

Typische Arbeitsvorschrift:

Unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit werden zu 0.6 g (2.5 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{P})_4$ in 50 ml siedendem Pentan gleichzeitig 0.64 g LiC_4H_9 und 0.79 g $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ (je 10 mmol; gelöst in 10 ml Pentan) getropft. Das sich zunächst gelb färbende Gemisch wird 12 Std. unter Rückfluß erhitzt und dann noch weitere 48 Std. bei Raumtemperatur gerührt; dabei verschwindet die gelbe Farbe, und ein weißer Niederschlag fällt aus (LiCl). Fraktionierende Destillation ergibt bei 58–59 °C/1 Torr 0.73 g (46 %) farbloses Äthyl-propyl-butylphosphan $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)(n\text{-C}_3\text{H}_7)(n\text{-C}_4\text{H}_9)$. Es kann in Äther mit Methyljodid in Methyl-äthyl-propyl-butyl-phosphoniumjodid, $[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{P}]^+\text{J}^-$, überführt werden.

Eingegangen am 15. Juni 1970 [Z 247a]

[*] Prof. Dr. M. Schmidt und Dr. W. R. Neeff
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] K. Issleib u. F. Krech, Z. anorg. allg. Chem. 372, 65 (1970).

[2] W. R. Neeff, Dissertation, Universität Würzburg 1969.

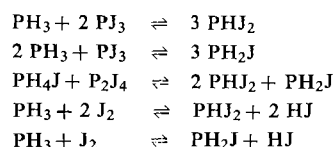
[3] M. Schmidt, Österr. Chemiker-Ztg. 64, 236 (1963).

Zur Kenntnis der Jodphosphane PH_2J und PHJ_2

Von Max Schmidt und Helmut H. J. Schröder^[*]

Zwischen Phosphan, PH_3 , und den vier Phosphortrihalogeniden, PX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), sind prinzipiell acht Halogenphosphane PH_2X und PHX_2 denkbar. Davon ist bisher nur Difluorophosphan, PHF_2 , charakterisiert worden^[1]. Angesichts des drastischen Unterschiedes zwischen Fluor einerseits und den schwereren Halogenen andererseits ist diese Verbindung jedoch kaum mit den formal möglichen übrigen Halogenphosphanen zu vergleichen.

Alkyl- und Aryl-Jodphosphane RPJ_2 und R_2PJ sind schon länger bekannt. Wir wollten die formalen Grundglieder dieser Verbindungsklasse, HPJ_2 und H_2PJ , kennenlernen. Ihre intermediäre Bildung konnten wir beim elektrophilen Abbau von weißem Phosphor, P_4 , durch wasserfreien Jodwasserstoff erstmals nachweisen, der zu P_2J_4 und PH_3 führt^[2]. Gezielt gelang uns die Darstellung der neuen Jodphosphane PH_2J und PHJ_2 jetzt durch Wasserstoff-Jod-Austauschreaktionen von Phosphan mit PJ_3 , P_2J_4 oder J_2 :



Sie sind in wasserfreien Lösungsmitteln wie CS_2 nur im Gleichgewicht mit den Reaktanden und mit Jodwasserstoff beständig. Alle Versuche zur Isolierung schlugen fehl, weil dabei unter HJ -Abspaltung letztlich PJ_3 neben P_2J_4 gebildet wird.

¹H-NMR-Spektrum (TMS, intern): PHJ_2 in CS_2 : Dublett –5.03 ppm, $\text{J}_{\text{P-H}} = 145$ Hz; PH_2J in CS_2 : Dublett –2.95 ppm, $\text{J}_{\text{P-H}} = 168$ Hz; PHJ_2 in C_6D_6 : Dublett –3.40 ppm, $\text{J}_{\text{P-H}} = 147$ Hz; PH_2J in C_6D_6 : Dublett –1.42 ppm, $\text{J}_{\text{P-H}} = 171$ Hz. ³¹P-NMR-Spektrum (85-proz. H_3PO_4 , extern): PHJ_2 in CS_2 : Dublett +9 ppm, $\text{J}_{\text{P-H}} = 145$ Hz; PH_2J in CS_2 : Triplet +156 ppm, $\text{J}_{\text{P-H}} = 168$ Hz. Diese NMR-Daten lassen sich deuten als Übergang von p- zu sp^3 -Orbitalen für die Bindungen beim Übergang $\text{PH}_3 \rightarrow \text{PH}_2\text{J} \rightarrow \text{PHJ}_2 \rightarrow \text{PJ}_3$.

Aufgrund der IR-Spektren (4000–260 cm^{-1}) der bei den oben genannten Umsetzungen in CS_2 erhaltenen Lösungen lassen sich zuordnen für PHJ_2 : ν_{PH} 2260–2270, δ_{PH} 781 bis 782, ν_{asPJ} 327–329, ν_{sPJ} 320–322 cm^{-1} ; für PH_2J : ν_{PH} 2360, δ_{PH} 750 cm^{-1} .

Eingegangen am 15. Juni 1970 [Z 247b]

[*] Prof. Dr. M. Schmidt und Dr. H. H. J. Schröder
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

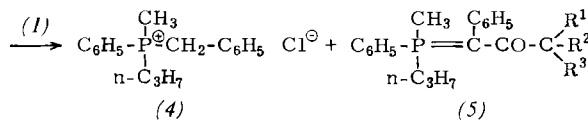
[1] R. W. Rudolph u. R. W. Parry, Inorg. Chem. 4, 1339 (1965).

[2] M. Schmidt u. H. H. J. Schröder, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

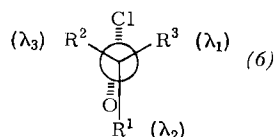
Neue Methode zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von Carbonsäuren^[1]

Von Hans Jürgen Bestmann, Herbert Scholz und Eckart Kranz^[*]

Bei der Umsetzung von 2 mol des Racemates des Benzyliden-methyl-phenyl-n-propyl-phosphorans (1) mit einem mol eines optisch aktiven Säurechlorides (2) tritt partielle kinetische Racematspaltung ein^[2]. Aus (1) und (2) bildet sich das acylierte Phosphoniumsalz (3). Da (2) sich mit einem Enantiomeren von (1) bevorzugt umsetzt, reichert sich das andere an, das nunmehr unter Umylidierung^[3] mit (3) reagiert. Es bildet sich das optisch aktive Phosphoniumchlorid (4), das aus der Lösung ausfällt, während das diastereoisomere Acylylid (5) in Lösung bleibt. Die absolute

$$\begin{array}{ccccc}
 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad / \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{P}=\text{C} \\ | \quad | \\ n\text{-C}_3\text{H}_7 \quad \text{H} \end{array} & + & \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{R}^2-\text{C}-\text{COCl} \\ | \\ \text{R}^3 \end{array} & \rightarrow & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad / \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{P}^+-\text{C}-\text{CO}-\text{C} \\ | \quad | \quad \backslash \quad / \\ n\text{-C}_3\text{H}_7 \quad \text{H} \quad \text{R}^2 \\ | \\ \text{R}^3 \end{array} \quad \text{Cl}^- \\
 (1) & & (2) & & (3)
 \end{array}$$


Dazu werden 2 mol (1) mit einem mol des in seiner absoluten Konfiguration zu bestimmenden optisch aktiven Säurechlorids (2) umgesetzt; sodann wird die spezifische Drehung des ausgefallenen Phosphoniumchlorids (4) bestimmt (s. u.). Nach Ugi und Ruch^[6-8] ordnet man den drei Liganden des Säurechlorids (2) Ligandenkonstanten λ_i zu, die man im Uhrzeigersinn numeriert. Bei der hier beschriebenen Betrachtung kann der Anfangspunkt der Numerierung frei gewählt werden. Wichtig ist, daß in der Newman-Projektion die reagierende Säurechloridgruppierung hinter der Projektionsebene liegt. Als Beispiel diene (6).


$$\gamma = (\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda_2 - \lambda_3) (\lambda_3 - \lambda_1)$$

Wir haben nun gefunden, daß das mathematische Vorzeichen des Chiralitätsproduktes χ des optisch aktiven Säurechlorids

Nach Bestimmung der spezifischen Drehung von (4) sind die Substituenten R^1 , R^2 und R^3 von (2) in beliebiger Weise, wie z. B. in (6), um das asymmetrische C-Atom anzuordnen und die dazugehörigen Ligandenkonstanten im Uhrzeigersinn zu numerieren. Darauf wird qualitativ eine Größenordnungsreihe der λ -Werte aufgestellt, wobei die bisher bekannten Konstanten^[6] benutzt werden und bei unbekanntem λ die Raumerfüllung der Substituenten zugrunde gelegt wird. Eine solche Reihe lautet z. B. $\lambda_2 > \lambda_1 > \lambda_3$. Man ermittelt nun wiederum qualitativ das mathematische Vorzeichen von χ . Für die oben angeführte Rangfolge ergibt sich χ als positiv. Stimmt dieses Vorzeichen mit dem gemessenen Vorzeichen der spezifischen Drehung des bei der kinetischen Racematspaltung erhaltenen Phosphoniumchlorides (4) überein, so ist die aufgeschriebene absolute Konfiguration richtig. Ist diese Übereinstimmung nicht vorhanden, so vertauscht man zwei Liganden, z. B. in (6) R^2 und R^3 . Um nach der Vertauschung die Voraussetzung der Numerierung von λ_i im Uhrzeigersinn zu erfüllen, wird jetzt die Ligandenkonstante von R^2 als λ_1 und die von R^3 als λ_3 bezeichnet. Die Größenordnungsreihe der λ -Werte lautet dann $\lambda_2 > \lambda_3 > \lambda_1$. Da die Gleichung für χ inversionsasymmetrisch ist, kehrt sich ihr Vorzeichen bei Vertauschen zweier λ -Werte in der Größenordnungsreihe um. χ wird in unserem Fall negativ. Die Vertauschung von zwei Liganden, die die Umkehr der absoluten Konfiguration zur Folge hat, führt somit zur geforderten Übereinstimmung des Vorzeichens von χ und des Vorzeichens der gefundenen spezifischen Drehung von (4).

Von besonderem Interesse ist ein Vergleich der Beispiele 9 und 10, deren Unterschied in einem Austausch des Phthalimidoestes gegen die Methoxygruppe besteht, ohne daß sich damit die Zugehörigkeit zur (*S*)-Reihe ändert. In Nr. 9 ist $\lambda_{N\text{-Phthaloyl}} > \lambda_{\text{CH}_3}$, während im Beispiel 10 nach Ugi¹⁶ $\lambda_{\text{CH}_3} > \lambda_{\text{OCH}_3}$ gilt. Daraus ergibt sich, daß trotz Erhaltung der (*S*)-Konfiguration in Nr. 10 das Vorzeichen von χ negativ wird. Unsere Regel fordert, daß damit auch das Vorzeichen der optischen Drehung von (*4*) negativ werden muß, was der Fall ist. Qualitativ ähnliche Befunde liefert der Vergleich der Beispiele 6 und 7. Weiter folgt aus obiger Tabelle $\lambda_{\text{CH}_3} > \lambda_{\text{Acetoxy}}$, $\lambda_{\text{CH}_3} > \lambda_{\text{Benzoyloxy}}$ und $\lambda_{\text{Cl}} > \lambda_{\text{CH}_3}$.

Nr.	Eingesetztes Säurechlorid (2)	Vorzeichen d. spez. Drehung von (4) in Methanol bei 589 nm	Vorzeichen d. Chiralitätsparameter von (2)	Absolute Konfiguration	
				ber.	laut Literatur
1	(+)-Hydratropasäurechlorid	—	—	<i>S</i>	<i>S</i>
2	(-)-Hydratropasäurechlorid	+	+	<i>R</i>	<i>R</i>
3	(-)-2-Phenylbuttersäurechlorid	+	+	<i>R</i>	<i>R</i>
4	(+)-2-Phenylbuttersäurechlorid	—	—	<i>S</i>	<i>S</i>
5	(-)- <i>N</i> -Phthaloylvalylchlorid	+	+	<i>S</i>	<i>S</i>
6	(-)- <i>N</i> -Phthaloylphenylalanylchlorid	+	+	<i>S</i>	<i>S</i>
7	(+)- <i>O</i> -Methylmandelsäurechlorid	—	—	<i>S</i>	<i>S</i>
8	(-)- <i>O</i> -Methylmandelsäurechlorid	+	+	<i>R</i>	<i>R</i>
9	(-)- <i>N</i> -Phthaloylalanylchlorid	+	+	<i>S</i>	<i>S</i>
10	(-)- <i>O</i> -Methylmilchsäurechlorid	—	—	<i>S</i>	<i>S</i>
11	(-)- <i>O</i> -Acetylmilchsäurechlorid [10]	+	+	<i>R</i>	<i>R</i>
12	(-)- <i>O</i> -Benzoylmilchsäurechlorid	+	+	<i>R</i>	<i>R</i>
13	(-)- <i>N</i> -Phthaloylleucylchlorid	+	+	<i>S</i>	<i>S</i>
14	(+)- <i>cis</i> -1-Methyl-2-phenylcyclopropanecarbonsäurechlorid [11]	—	—	1 <i>S</i> :2 <i>R</i>	1 <i>S</i> :2 <i>R</i>
15	(-)-2-Chlor-4-methyl-valeriansäurechlorid	+	+	<i>S</i>	<i>S</i>
16	(+)-2-Chlorpropionsäurechlorid	+	+	<i>S</i>	<i>S</i>
17	(+)-2-Chlor-3-methylbuttersäurechlorid	+	+	<i>S</i>	<i>S</i>
18	(+)- α -Chlorhydrozimtsäurechlorid	+	+	<i>S</i>	<i>S</i>
19	(-)-Kohlensäurementhylsterchlorid	+	+	3 <i>R</i>	3 <i>R</i>
20	(-)-3 β -Acetoxy-5- α -tiocolensäurechlorid	+	+	17 <i>R</i>	unbekannt

Arbeitsvorschrift:

Aus 6.76 g (20 mmol) Benzyl-methyl-phenyl-n-propyl-phosphoniumbromid wird nach der Natriumamidmethode^[3,12] (0.5 g Natrium) eine filtrierte Tetrahydrofuranlösung des Ylids (1) hergestellt. In diese Lösung läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 10 mmol des optisch aktiven Säurechlorids (2) in wasserfreiem Tetrahydrofuran tropfen. Dabei fällt (4) aus, und die orange Farbe der Lösung von (1) geht in die gelbe von (5) über. Bis zu diesem Zeitpunkt wird unter Stickstoffschutz und Feuchtigkeitsschluß gearbeitet. Anschließend wird das Phosphoniumchlorid (4) abgesaugt und mit Benzol ausgewaschen. Nach Absaugen und Trocknen bestimmt man die spezifische Drehung. Die optische Ausbeute liegt bei 6–7 %. Für (+)-(S)-(4) wurden bei einer optischen Reinheit von 86 % folgende Werte gemessen: $[\alpha]_{589} = +36.2$, $[\alpha]_{578} = +38.5$, $[\alpha]_{546} = +44.9$, $[\alpha]_{436} = +84.6$, $[\alpha]_{365} = +150.7$ ($C = 0.54$, Methanol).

Eingegangen am 23. Juli 1970 [Z 254]

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. H. Scholz
Institut für Organische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg
8520 Erlangen, Henkestraße 42
Dr. E. Kranz
Farbenfabriken Bayer A.G., Werk Elberfeld
56 Wuppertal-Elberfeld

[1] Asymmetrische Induktionen, 5. Mitteilung. — 4. Mitteilung: H. J. Bestmann u. J. Lienert, Chemiker-Ztg. 94, 487 (1970).

[2] H. J. Bestmann u. I. Tömösközi, Tetrahedron 24, 3299 (1968); H. J. Bestmann u. E. Kranz, unveröffentlicht.

[3] H. J. Bestmann, Chem. Ber. 95, 58 (1962); H. J. Bestmann u. B. Arnason, ibid. 95, 1513 (1962); H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609, 651 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 583, 645 (1965).

[4] A. F. Peerdeman, I. P. C. Holst, L. Hörner u. H. Winkler, Tetrahedron Lett. 1965, 811.

[5] Es wird geprüft, ob man in analoger Weise die absolute Konfiguration aller chiralen Carbonsäuren bestimmen kann.

[6] I. Ugi, Z. Naturforsch. 20b, 405 (1965).

[7] E. Ruch u. I. Ugi, Theor. Chim. Acta 4, 287 (1966).

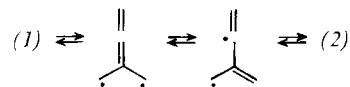
[8] E. Ruch u. I. Ugi, Top. Stereochem. 4, 99 (1969).

[9] Die Übereinstimmung erscheint bei unserer jetzigen Kenntnis rein zufälliger Natur.

[10] Im Gegensatz zu den Angaben in der Literatur (K. Freudenberg u. L. Markert, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 2447 (1927)) finden wir, daß aus der (R)-(-)-Milchsäure das (R)-(-)-O-Acetylmilchsäurechlorid entsteht.

[11] Wir danken Herrn Prof. DePuy für die Überlassung der optisch aktiven Säure.

[12] G. Wittig, H. Eggers u. P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958).



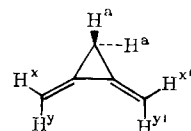
Die thermische Isomerisierung, die bereits bei Methylderivaten von (2) beobachtet wurde^[2], wird offenbar durch eine Ringspaltung eingeleitet; es tritt ein mit Trimethylenmethan verwandtes Biradikal mit starker Delokalisierung auf.

Die niedrige Ausbeute bei der Umwandlung von (1) in (2) ist auf die unvermeidbare Polymerisation von (2) zurückzuführen. Selbst bei -10°C scheidet sich aus reinem (2) bei einstündigem Stehen ein weißer, fester Stoff aus. Versuche, Tetracyanäthylen unter den üblichen Bedingungen an (2) zu addieren, blieben erfolglos. Die Struktur von (2) wurde spektroskopisch bestimmt.

Massenspektrum: $m/e = 39$ (100 %), 65 ($(M-1)^+$, 92 %), typisch für viele Cyclopropanderivate^[41], 66 (M^+ , 87 %).

IR (in CCl_4): $\nu = 3.24, 3.33, 3.35, 3.40$ ($\nu \text{ C-H}$), 5.65 st, 6.20 ($\nu \text{ C=C}$), 9.90 μm (Cyclopropan).

UV (in Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 232$ ($\epsilon = 11000$), 225 (9700), 240 nm (10000) [vgl. 1,2-Dimethylen cyclopentan: 248 ($\epsilon = 10400$) und -cyclobutan: 248 nm (10100)].



NMR: $A_2XX'YY'$ -System mit drei symmetrischen Multipletts zu je neun Signalen, zentriert bei $\delta = 1.56$ (2 H^a), 5.27 ($\text{H}^x, \text{H}^{x'}$), 5.50 ppm ($\text{H}^y, \text{H}^{y'}$); $J_{ay} = 2.6$, $J_{ax} = 1.7$, $J_{x'y}, xy' = 1/2 (J_{x'y} + J_{y'x}) = \pm 0.85 \text{ Hz}$ [**]. Die Größe von J_{ay} und J_{ax} legt eine starke σ - π -Überlappung und damit auch einen großen äußeren Winkel $\text{H}^a\text{—C—H}^a$ nahe.

Eingegangen am 27. Juli 1970 [Z 257]

[*] Dr. R. Bloch, Dr. P. Le Percec und Prof. Dr. J. M. Conia
Laboratoire d'Etude des Carbocycles, Université de Paris-Sud, Bâtiment 490
F-91 Orsay (Frankreich)

[1] N. C. Baird u. M. J. S. Dewar, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3966 (1967); J. Chem. Phys. 50, 1262 (1969); I. J. Miller, Tetrahedron 25, 1349 (1969).

[2] F. Bleiholder u. H. Shechter, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5032 (1964); J. K. Crandall u. D. R. Paulson, ibid. 88, 4302 (1966).

[3] P. Le Percec u. J. M. Conia, Tetrahedron Lett. 1970, 1587; Ya. M. Slobodin, V. E. Maiorova u. A. P. Khitron, Zh. Org. Khim. 5, 851 (1969).

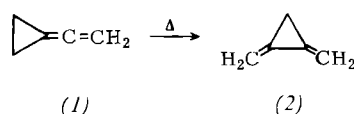
[4] R. Bloch, J. M. Dedieu u. J. M. Conia, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 1875.

[**] Lösungsmittel: Tetramethylsilan, Standard: CCl_4 .

Dimethylen cyclopropan

Von Robert Bloch, Pierre Le Percec und Jean-Marie Conia [*]

Derivate des Dimethylen cyclopropan sind bekannt; sie interessieren wegen ihrer Bildungswärme und ihrer Ringspannung^[1,2]. Wir konnten jetzt Dimethylen cyclopropan (2) darstellen, eine sehr flüchtige und instabile Verbindung.



Vinylidene cyclopropan (1)^[3] liefert beim 3 min langen Erhitzen auf 320°C im Vakuum (statische Gasphase) ein Gemisch aus 30 % (2) und 20 % (1) sowie Polymeren, das sich gaschromatographisch leicht trennen läßt.

Stabile Bullvalen-Komplexe[*]

Von Rudolf Aumann[*]

Bullvalen^[1] (1) ist ein notorisches Beispiel für ein Molekül mit entarteter Valenzisomerisierung, bei dem alle H-Atome bereits etwas oberhalb 50°C auf der NMR-Zeitskala magnetisch äquivalent sind. Durch Einführung eines Substituenten in (1) wird die Entartung der Valenzisomeren aufgehoben. Besonderes Interesse in diesem Zusammenhang kommt der Untersuchung von Metallkomplexen zu, in denen das Bullvalengerüst unverändert ist, jedoch zwei Doppelbindungen an das Metall koordiniert sind. Bisherige Versuche^[2], entsprechende Komplexe darzustellen, scheiterten mit Ausnahme eines allerdings nur in kristalliner Form stabilen Bullvalen- $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})^+$ -Komplexes^[3] an der großen Umlagerungstendenz von (1) in Gegenwart von Metallen. Stabile Bullvalen-Komplexe der Zusammensetzung Bullvalen- $\text{M}(\text{CO})_4$ (2) [(2a): $\text{M} = \text{Cr}$ (Zers. 120°C);