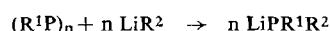


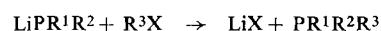
## „Eintopfreaktion“ zur Synthese verschiedenartig substituierter Phosphane $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$

Von Max Schmidt und Wolf-Rainer Neeff<sup>[\*]</sup>

Mit Recht haben soeben *Issleib* und *Krech*<sup>[1]</sup> auf Grund der Untersuchung der nucleophilen Spaltung von „Phenylphosphor“ mit Phenyllithium auf eine Analogie zwischen elementarem Schwefel, ( $-\text{S}-$ )<sub>x</sub>, und Cyclopolyphosphanen, ( $-\text{PR}-$ )<sub>x</sub>, hingewiesen. Ausgehend von dieser Arbeitshypothese untersuchen wir schon seit längerer Zeit<sup>[2]</sup> Abbaureaktionen von Cyclopolyphosphanen mit Lewis-Basen, wie sie vom Schwefel in vielen Beispielen bekannt geworden sind<sup>[3]</sup>. Danach sollten die ringförmigen Phosphane ( $\text{RP}$ )<sub>n</sub> 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 Cyclopolyphosphanen ( $\text{R}^1\text{P}$ )<sub>n</sub> gleichzeitig die Lösungen einer Organolithiumverbindung  $\text{LiR}^2$  und eines Organochlorids  $\text{R}^3\text{Cl}$  gegeben werden:



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

Mit Triorganosilyl-, -germyl- oder -stannyl-chlorid an Stelle von  $\text{RCl}$  erhält man analog Phosphane mit  $\text{P-Si-}$ ,  $\text{P-Ge-}$  bzw.  $\text{P-Sn-}$ 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:

$\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{n-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{t-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$  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  $\text{LiC}_4\text{H}_9$  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 ( $\text{LiCl}$ ). Fraktionierende Destillation ergibt bei 58–59 °C/1 Torr 0.73 g (46 %) farbloses Äthyl-propyl-butylphosphoran  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{n-C}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{PJ}$ . Es kann in Äther mit Methyljodid in Methyl-äthyl-propyl-butyl-phosphoniumjodid,  $[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{PJ}]J$ , überführt werden.

Eingegangen am 15. Juni 1970 [Z 247 a]

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

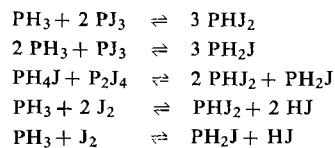
- [1] K. Issleib u. F. Krech, Z. anorg. allg. Chem. 372, 65 (1970).  
[2] W. R. Neeff, Dissertation, Universität Würzburg 1969.  
[3] M. Schmidt, Österr. Chemiker-Ztg. 64, 236 (1963).

## Zur Kenntnis der Jodphosphane $\text{PH}_2\text{J}$ und $\text{PHJ}_2$

Von Max Schmidt und Helmut H. J. Schröder<sup>[\*]</sup>

Zwischen Phosphan,  $\text{PH}_3$ , und den vier Phosphortrihalogeniden,  $\text{PX}_3$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ), sind prinzipiell acht Halogenphosphane  $\text{PH}_2\text{X}$  und  $\text{PHX}_2$  denkbar. Davon ist bisher nur Difluorphosphan,  $\text{PHF}_2$ , charakterisiert worden<sup>[1]</sup>. 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.

Aalkyl- und Aryl-Jodphosphane  $\text{RPJ}_2$  und  $\text{R}_2\text{PJ}$  sind schon länger bekannt. Wir wollten die formalen Grundglieder dieser Verbindungsklasse,  $\text{HPJ}_2$  und  $\text{H}_2\text{PJ}$ , kennenlernen. Ihre intermediäre Bildung könnten wir beim elektrophilen Abbau von weißem Phosphor,  $\text{P}_4$ , durch wasserfreien Jodwasserstoff erstmals nachweisen, der zu  $\text{P}_2\text{J}_4$  und  $\text{PH}_3$  führt<sup>[2]</sup>. Gezielt gelang uns die Darstellung der neuen Jodphosphane  $\text{PH}_2\text{J}$  und  $\text{PHJ}_2$  jetzt durch Wasserstoff-Jod-Austauschreaktionen von Phosphan mit  $\text{PJ}_3$ ,  $\text{P}_2\text{J}_4$  oder  $\text{J}_2$ :



Sie sind in wasserfreien Lösungsmitteln wie  $\text{CS}_2$  nur im Gleichgewicht mit den Reaktanden und mit Jodwasserstoff beständig. Alle Versuche zur Isolierung schlugen fehl, weil dabei unter  $\text{HJ}$ -Abspaltung letztlich  $\text{PJ}_3$  neben  $\text{P}_2\text{J}_4$  gebildet wird.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (TMS, intern):  $\text{PHJ}_2$  in  $\text{CS}_2$ : Dublett  $-5.03 \text{ ppm}$ ,  $\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 145 \text{ Hz}$ ;  $\text{PH}_2\text{J}$  in  $\text{CS}_2$ : Dublett  $-2.95 \text{ ppm}$ ,  $\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 168 \text{ Hz}$ ;  $\text{PH}_2\text{J}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ : Dublett  $-3.40 \text{ ppm}$ ,  $\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 147 \text{ Hz}$ ;  $\text{PH}_2\text{J}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ : Dublett  $-1.42 \text{ ppm}$ ,  $\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 171 \text{ Hz}$ . <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , extern):  $\text{PHJ}_2$  in  $\text{CS}_2$ : Dublett  $+9 \text{ ppm}$ ,  $\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 145 \text{ Hz}$ ;  $\text{PH}_2\text{J}$  in  $\text{CS}_2$ : Triplet  $+156 \text{ ppm}$ ,  $\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 168 \text{ Hz}$ . Diese NMR-Daten lassen sich deuten als Übergang von  $\text{p-}$  zu  $\text{sp}^3$ -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  $\text{cm}^{-1}$ ) der bei den oben genannten Umsetzungen in  $\text{CS}_2$  erhaltenen Lösungen lassen sich zuordnen für  $\text{PHJ}_2$ :  $\nu_{\text{PH}}$  2260–2270,  $\delta_{\text{PH}}$  781 bis 782,  $\nu_{\text{asPJ}}$  327–329,  $\nu_{\text{sPJ}}$  320–322  $\text{cm}^{-1}$ ; für  $\text{PH}_2\text{J}$ :  $\nu_{\text{PH}}$  2360,  $\delta_{\text{PH}}$  750  $\text{cm}^{-1}$ .

Eingegangen am 15. Juni 1970 [Z 247 b]

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

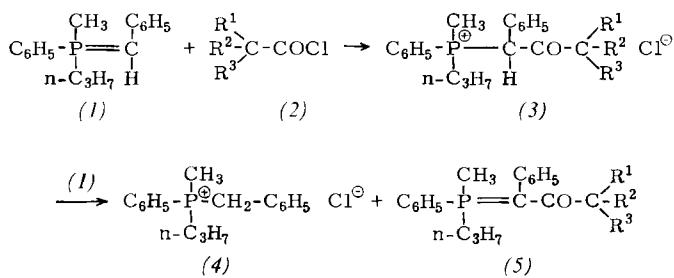
- [1] R. W. Rudolph u. R. W. Parry, Inorg. Chem. 4, 1339 (1965).  
[2] M. Schmidt u. H. H. J. Schröder, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

## Neue Methode zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von Carbonsäuren<sup>[1]</sup>

Von Hans Jürgen Bestmann, Herbert Scholz und Eckart Kranz<sup>[\*]</sup>

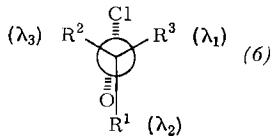
Bei der Umsetzung von 2 mol des Racemates des Benzyliden-methyl-phenyl-n-propyl-phosphorans (1) mit einem mol eines optisch aktiven Säurechlorides (2) tritt partielle kinetische Racematspaltung ein<sup>[2]</sup>. Aus (1) und (2) bildet sich das acylierte Phosphoniumsalz (3). Da (2) sich mit einem Enantiomeren von (1) bevorzugt umsetzt, reichert sich das andere an, das nunmehr unter Umylidierung<sup>[3]</sup> 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

Konfiguration von (4) wurde durch chemische Korrelation mit der durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Konfiguration des analogen Bromids<sup>[4]</sup> gesichert.



Mit Hilfe dieser Reaktion haben wir nun eine Methode entwickelt, die es gestattet, die absolute Konfiguration von zentrochiralen Carbonsäuren<sup>[5]</sup> ohne konformationsabhängige Modellbetrachtungen unter qualitativer Verwendung des stereochemischen Strukturmodells von *Ugi*<sup>[6]</sup> und *Ruch*<sup>[7,8]</sup> zu bestimmen.

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 Phosphoniumchlorides (4) bestimmt (s. u.). Nach *Ugi* und *Ruch*<sup>[6-8]</sup> ordnet man den drei Liganden des Säurechlorids (2) Ligandenkonstanten  $\lambda_i$  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).



Die asymmetrische Induktion des Säurechlorides wird dann durch ein Chiralitätsprodukt  $\chi$  bestimmt, für das folgende Gleichung gilt:

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

Wir haben nun gefunden, daß das mathematische Vorzeichen des Chiralitätsproduktes  $\chi$  des optisch aktiven Säurechlorids

(2) mit dem Vorzeichen der spezifischen Drehung des ausgefallenen Phosphoniumsalzes (4) (gemessen in Methanol bei 589 nm) immer dann übereinstimmt, wenn man (2) in der richtigen absoluten Konfiguration hinschreibt<sup>[9]</sup>.

Nach Bestimmung der spezifischen Drehung von (4) sind die Substituenten  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  von (2) in beliebiger Weise, wie z. B. in (6), um das asymmetrische C-Atom anzugeordnen und die dazugehörigen Ligandenkonstanten im Uhrzeigersinn zu numerieren. Darauf wird qualitativ eine Größenordnungsreihe der  $\lambda$ -Werte aufgestellt, wobei die bisher bekannten Konstanten<sup>[6]</sup> benutzt werden und bei unbekanntem  $\lambda$  die Raumfüllung 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  $\chi$ . Für die oben angeführte Rangfolge ergibt sich  $\chi$  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)  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$ . Um nach der Vertauschung die Voraussetzung der Numerierung von  $\lambda_i$  im Uhrzeigersinn zu erfüllen, wird jetzt die Ligandenkonstante von  $\text{R}^2$  als  $\lambda_1$  und die von  $\text{R}^3$  als  $\lambda_3$  bezeichnet. Die Größenordnungsreihe der  $\lambda$ -Werte lautet dann  $\lambda_2 > \lambda_3 > \lambda_1$ . Da die Gleichung für  $\chi$  inversionsymmetrisch ist, kehrt sich ihr Vorzeichen bei Vertauschen zweier  $\lambda$ -Werte in der Größenordnungsreihe um.  $\chi$  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  $\chi$  und des Vorzeichens der gefundenen spezifischen Drehung von (4).

Die Tabelle zeigt die von uns durchgeföhrten Versuche. In allen Fällen stimmt die nach der neuen Regel ermittelte absolute Konfiguration mit der in der Literatur angegebenen überein.

Von besonderem Interesse ist ein Vergleich der Beispiele 9 und 10, deren Unterschied in einem Austausch des Phthalimidorestes 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 *Ugi*<sup>[6]</sup>  $\lambda_{\text{CH}_3} > \lambda_{\text{OCH}}$  gilt. Daraus ergibt sich, daß trotz Erhaltung der (*S*)-Konfiguration in Nr. 10 das Vorzeichen von  $\chi$  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  $\lambda_{\text{Cl}} > \lambda_{\text{CH}_3}$ .

Tabelle. Versuche zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von Säurechloriden (2).

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	(-)-N-Phthaloylvalylchlorid	+	+	<i>S</i>	<i>S</i>
6	(-)-N-Phthaloylphenylalanylchlorid	+	+	<i>S</i>	<i>S</i>
7	(+)-O-Methylmandelsäurechlorid	—	—	<i>S</i>	<i>S</i>
8	(-)-O-Methylmandelsäurechlorid	+	+	<i>R</i>	<i>R</i>
9	(-)-N-Phthaloylalanylchlorid	+	+	<i>S</i>	<i>S</i>
10	(-)-O-Methylmilchsäurechlorid	—	—	<i>S</i>	<i>S</i>
11	(-)-O-Acetylmilchsäurechlorid [10]	+	+	<i>R</i>	<i>R</i>
12	(-)-O-Benzoylmilchsäurechlorid	+	+	<i>R</i>	<i>R</i>
13	(-)-N-Phthaloylleucylchlorid	+	+	<i>S</i>	<i>S</i>
14	(+)-cis-1-Methyl-2-phenylcyclopropancarbonsäurechlorid [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	(+)- $\alpha$ -Chlorhydrozimtsäurechlorid	+	+	<i>S</i>	<i>S</i>
19	(-)-Kohlensäurementhylesterchlorid	+	+	3 <i>R</i>	3 <i>R</i>
20	(-)-3 <i>B</i> -Acetoxy-5-äthioholensäurechlorid	+	+	17 <i>R</i>	unbekannt

### Arbeitsvorschrift:

Aus 6.76 g (20 mmol) Benzyl-methyl-phenyl-n-propyl-phosphoniumbromid wird nach der Natriumamidmethode<sup>[3, 12]</sup> (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 Feuchtigkeitsauschluß 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:  $[\alpha]_{59}^{\text{D}} = + 36.2$ ,  $[\alpha]_{578}^{\text{D}} = + 38.5$ ,  $[\alpha]_{546}^{\text{D}} = + 44.9$ ,  $[\alpha]_{436}^{\text{D}} = + 84.6$ ,  $[\alpha]_{365}^{\text{D}} \approx + 150.7$  (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. Peerdeeman, I. P. C. Holst, L. Horner 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).

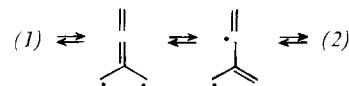
[8] E. Ruch u. I. Ugi, Top. Stereochem. 4, 99 (1969).

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

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



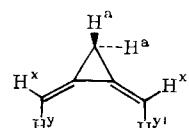
Die thermische Isomerisierung, die bereits bei Methyl-derivaten von (2) beobachtet wurde<sup>[2]</sup>, wird offenbar durch eine Ringspaltung eingeleitet; es tritt ein mit Trimethylenmethan verwandtes Biradikal mit starker Delokalisierung auf.

Die niedrige Ausbeute bei der Umwandlung von (1) in (2) ist auf die unvermeidbare Polymerisation von (2) zurückzuführen. Selbst bei  $-10^{\circ}\text{C}$  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 ( $(\text{M}-1)^+$ , 92 %, typisch für viele Cyclopropanderivate<sup>[4]</sup>), 66 ( $\text{M}^+$ , 87 %).

IR (in  $\text{CCl}_4$ ):  $\nu = 3.24, 3.33, 3.35, 3.40$  ( $\nu \text{ C-H}$ ), 5.65 st, 6.20 ( $\nu \text{C=C}$ ), 9.90  $\mu\text{m}$  (Cyclopropan).

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



NMR:  $\text{A}_2\text{XX}'\text{YY}'$ -System mit drei symmetrischen Multiplets zu je neun Signalen, zentriert bei  $\delta = 1.56$  ( $2 \text{ H}^a$ ), 5.27 ( $\text{H}^x, \text{H}^x'$ ), 5.50 ppm ( $\text{H}^y, \text{H}^y'$ );  $\text{J}_{\text{ay}} = 2.6$ ,  $\text{J}_{\text{ax}} = 1.7$ ,  $\text{J}_{\text{x'y}}, \text{xy}' = 1/2 (\text{J}_{\text{x'y}} + \text{J}_{\text{y'x}}) = \pm 0.85$  Hz<sup>[\*\*]</sup>. Die Größe von  $\text{J}_{\text{ay}}$  und  $\text{J}_{\text{ax}}$  legt eine starke  $\sigma$ - $\pi$ -Überlappung und damit auch einen großen äußeren Winkel  $\text{H}^a-\text{C}-\text{H}^a$  nahe.

Eingegangen am 27. Juli 1970 [Z 257]

[\*] Dr. R. Bloch, Dr. P. Le Perche 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 Perche u. J. M. Conia, Tetrahedron Lett. 1970, 1587; Ya. M. Slobodin, V. E. Maiorova u. A. P. Khitron, Zh. Org. Khim. 5, 851 (1969).

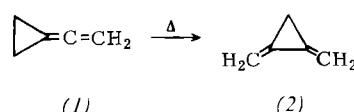
[4] R. Bloch, J. M. Dedieu u. J. M. Conia, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 1875.

[\*\*] Lösungsmittel: Tetramethylsilan, Standard:  $\text{CCl}_4$ .

### Dimethylenyclopropan

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

Derivate des Dimethylenyclopropan sind bekannt; sie interessieren wegen ihrer Bildungswärme und ihrer Ringspannung<sup>[1, 2]</sup>. Wir konnten jetzt Dimethylenyclopropan (2) darstellen, eine sehr flüchtige und instabile Verbindung.



Vinylidene cyclopropan (1)<sup>[3]</sup> liefert beim 3 min langen Erhitzen auf  $320^{\circ}\text{C}$  im Vakuum (statische Gasphase) ein Gemisch aus 30 % (2) und 20 % (1) sowie Polymeren, das sich gaschromatographisch leicht trennen läßt.

### Stabile Bullvalen-Komplexe<sup>[\*\*]</sup>

Von Rudolf Aumann [\*]

Bullvalen<sup>[1]</sup> (1) ist ein notorisches Beispiel für ein Molekül mit entarteter Valenzisomerisierung, bei dem alle H-Atome bereits etwas oberhalb  $50^{\circ}\text{C}$  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. Bis herige Versuche<sup>[2]</sup>, entsprechende Komplexe darzustellen, scheiterten mit Ausnahme eines allerdings nur in kristalliner Form stabilen Bullvalen- $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})^+$ -Komplexes<sup>[3]</sup> 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.  $120^{\circ}\text{C}$ );