

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 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).

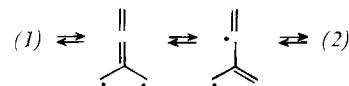
[8] E. Ruch u. I. Ugi, Top. Stereochem. 4, 99 (1969).

[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).



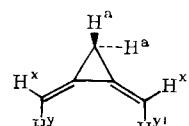
Die thermische Isomerisierung, die bereits bei Methyl-derivaten von (2) beobachtet wurde^[2], wird offenbar durch eine Ringspaltung eingeleitet; es tritt ein mit Trimethylenmethan verwandtes Biradikal mit starker Delokalisierung auf.

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 ($(\text{M}-1)^+$, 92 %, typisch für viele Cyclopropan-derivate^[4]), 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-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 H^a), 5.27 (H^x, H^x'), 5.50 ppm (H^y, 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^[**]. Die Größe von J_{ay} und J_{ax} legt eine starke σ - π -Überlappung und damit auch einen großen äußeren Winkel $\text{H}^a-\text{C}-\text{H}^a$ 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).

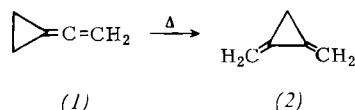
[4] R. Bloch, J. M. Dedieu u. J. M. Conia, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 1875.

[**] Lösungsmittel: Tetramethylsilan, Standard: 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^[1, 2]. Wir konnten jetzt Dimethylenyclopropan (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. Bis herige 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);

(2b): M = Mo (Zers. 119–120 °C); (2c): M = W (Zers. 135–136 °C)] konnten nun durch Umsetzung von (1) mit den entsprechenden Acetonitril-M(CO)₃-Komplexen in Dioxan^[4] in 40–70 % Ausbeute erhalten und spektroskopisch analysiert werden.

¹H-NMR-Messungen mit der Doppelresonanzmethode beweisen ein starres Bullvalengerüst mit intaktem Cyclopropanring in (2b) und (2c). Die H-Atome H⁷ und H⁸ der nicht komplexierten Vinylgruppe bilden ein AB-System (vgl. Abb.), J_{7,8} = 11 Hz, mit weiter aufgespaltenem A (J_{6,7} = 8 Hz; J_{1,7} = 1 Hz) und B-Teil (J_{1,8} = 8 Hz). In den komplexierten Vinylgruppen ist J_{2,3} (= J_{9,10}) auf 7 Hz verengert. Eine degenerierte Cope-Umlagerung unter Verschiebung des Cyclopropanrings von den Gerüstpositionen 4, 5, 6 nach 1, 2, 10 mit gleichzeitiger Wanderung der Metalleinheit konnte auf der NMR-Zeitskala weder aufgrund von Linienverbreiterung der Signale, noch durch Anwendung der Forsén-Hoffman-Technik^[5] nachgewiesen werden.

Im Gegensatz zu (2b) und (2c), welche sich selbst in inerten Lösungsmitteln wie Cyclohexan beim Erwärmen unter Bil-

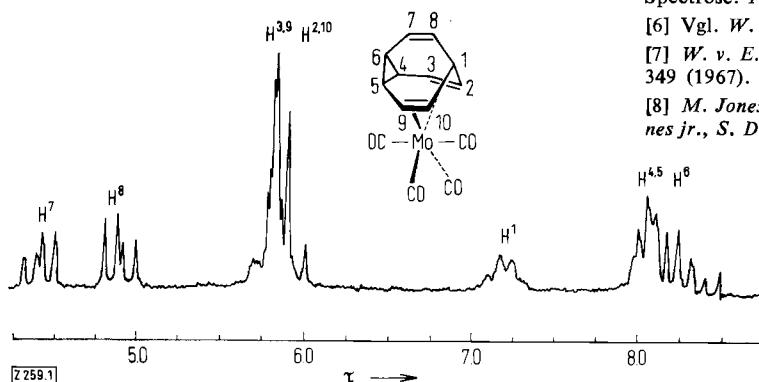
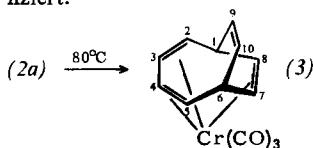


Abb. ¹H-NMR-Spektrum von (2b); C₆D₆-Lösung, TMS als interner Standard, 100 MHz.

dung paramagnetischer Produkte irreversibel zersetzen, lagert sich (2a) ab ca. 80 °C quantitativ in einen neuen Komplex (3) (Fp = 161–162 °C) um. (3) wurde durch sein ¹H-NMR- (C₆D₆-Lösung; TMS, intern; Chemische Verschiebung^[6] in τ: H^{1,6} = 7.26, H^{2,5} = 6.56, H^{3,4} = 5.65, H^{7,8} = 6.71, H^{9,10} = 4.81; Zuordnung anhand von Doppelresonanzexperimenten), IR- und Massenspektrum identifiziert.



In Gegenwart von NH₃ zerfällt (3) langsam zu (NH₃)₃Cr(CO)₃ und Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (4), das nach gaschromatographischer Abtrennung durch sein IR- und ¹H-NMR-Spektrum^[7] identifiziert werden konnte.

Bemerkenswerterweise entsteht (4) nicht bei der Thermoanalyse^[7], wohl aber bei der Photolyse^[8] von (1), so daß unter dem Einfluß des Metals offenbar die sonst nur photochemisch erlaubte Umlagerung eintritt.

Die Komplexe (2) sind als Kristalle unter Argon bei 0 °C einige Wochen beständig. In Benzol zersetzen sie sich bei 30 °C langsam zu Benzol-M(CO)₃ und (1). In Gegenwart von Kohlenmonoxid tritt rascher Zerfall zu (1) und dem entsprechenden M(CO)₆ ein. (1) wurde gaschromatographisch abgetrennt und durch sein IR- und ¹H-NMR-Spektrum identifiziert.

Die Massenspektren von (2) zeigen bei 20 eV die Molekülionen mit dem erwarteten Isotopenverhältnis und Fragmente, die aus sukzessiver Abspaltung der vier CO-Liganden resultieren.

Die IR-Spektren (Cyclohexan-Lösung) von (2) weisen vier ν_{CO}-Banden mit einem für Tetracarbonylmethall-Verbin-

dungen charakteristischen Intensitätsverhältnis auf (ν_{CO} in cm⁻¹: (2a) 2028, 1946, 1930, 1904; (2b) 2039, 1947, 1941, 1902; (2c) 2039, 1947, 1941, 1902).

Eingegangen am 9. Juli 1970 [Z 259]

[*] Dr. R. Aumann
Organisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963); G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3131 (1964).

[2] G. N. Schrauzer, P. Glockner u. R. Merényi, Angew. Chem. 76, 498 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 509 (1964); E. Vedejs, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4751 (1968).

[3] J. McKechnie u. I. C. Paul, Chem. Commun. 7, 44 (1968).

[4] R. Prinz u. H. Werner, Angew. Chem. 79, 63 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 91 (1967).

[5] R. A. Hoffman u. S. Forsén, Progr. Nucl. Magn. Resonance Spectrosc. 1, 113 (1967).

[6] Vgl. W. Grimme, Chem. Ber. 100, 113 (1967).

[7] W. v. E. Doering u. J. W. Rosenthal, Tetrahedron Lett. 4, 349 (1967).

[8] M. Jones jr., J. Amer. Chem. Soc. 89, 4236 (1967); M. Jones jr., S. D. Reich u. L. T. Scott, ibid. 92, 3118 (1970).

Zur Systematik der Tellurhalogenide: Te₂Br und Te₃Cl₂

Von Albrecht Rabenau, H. Rau und G. Rosenstein^[*]

Von niederen Tellurhalogeniden Te_yX (X = Cl, Br, J; y ≥ 1) sind bisher nur Jodide beschrieben worden^[1–3]. Nach thermoanalytischen Befunden von Damiens^[4] an den Systemen Tellur-Brom und Tellur-Chlor waren auch hier derartige Verbindungen zu erwarten (vom Autor als feste Lösungen von Tellur in den entsprechenden Tetrahalogeniden angesehen). Bei der Untersuchung der Systeme, die Tellur mit seinen Tetrahalogeniden bildet, konnten wir nun die Verbindungen Te₂Br und Te₃Cl₂ isolieren und identifizieren. Sie lassen sich durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen der Elemente nicht rein darstellen. Die Synthese muß von halogenreicher Reaktanden gemischt ausgehen.

Auf einer Seite eines Zweischenkelpfropfes aus Quarzglas befindet sich gepulvertes Tellur, auf der anderen flüssiges Halogen im Verhältnis 1 Te:1 Br bzw. 1 Te:2 Cl. Das Tellur wird auf 220–260 °C erhitzt; im anderen Schenkel wird das Brom mit fortschreitender Reaktion langsam von Raumtemperatur auf 50 °C erwärmt bzw. das Chlor von –0 °C auf Raumtemperatur. Nach Verbrauch des freien Halogens wird das Reaktionsgefäß auf 300–350 °C erhitzt (Muffelofen) und geschüttelt. Die homogene Schmelze schreckt man mit Wasser ab und tempert zur Einstellung des Festkörpergleichgewichts das Reaktionsprodukt bei 165 (Bromid) bzw. 180 °C (Chlorid) während 2–3 Wochen. Danach ist die Umsetzung in Te₂Br und TeBr₄ bzw. Te₃Cl₂ und TeCl₄ vollständig. An einigen Stellen der Gefäßwandung haben sich graue, bis 5 mm lange Nadeln von Te₂Br bzw. silbergraue kompakte Kristalle (1 mm) von Te₃Cl₂ gebildet, die für röntgenographische Einkristalluntersuchungen geeignet sind.