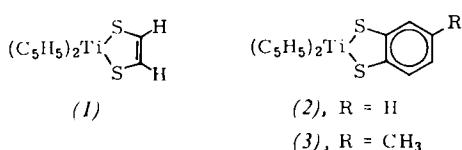
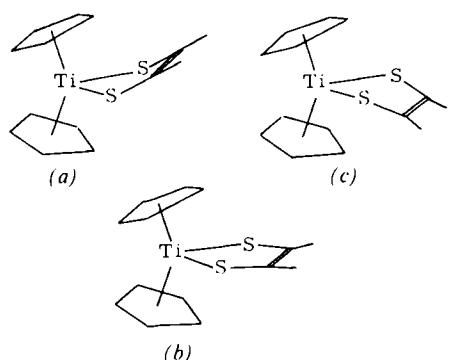


in den räumlichen Bau solcher Systeme gestatten. Tatsächlich beobachtet man bei den Titanocen-1,2-endithiolaten (1)^[1], (2)^[5] und (3)^[5]



eine bei (1)–(3) gleichsinnige, vom Lösungsmittel unbeeinflußte, reversible Temperaturabhängigkeit der C_5H_5 -Protonenresonanz^[6], während die Signale der Gruppierungen C_2H_2 bzw. C_6H_4 bzw. $C_6H_3CH_3$ im untersuchten Temperaturbereich unverändert bleiben. Dies ist wie folgt zu deuten:

1. Bei $-50^\circ C$ zeigen *zwei* intensitätsgleiche scharfe Singulets das Vorliegen der identischen Konformeren (a) und (c) an, in denen die magnetische Äquivalenz der beiden frei rotierenden Cyclopentadienyl-Liganden eines jeden Moleküls durch Falten der Chelatringe längs der $S \dots S$ -Achse^[7] aufgehoben ist. Die nichtebenen Chelatringe sind starr; meßbare Konformerenübergänge finden nicht statt.



2. Bei Temperaturerhöhung tritt Signalverbreiterung und schließlich zwischen $+10$ und $+20^\circ C$ Koaleszenz ein. Daraus ist auf eine jetzt mit merklicher Geschwindigkeit ablaufende wechselseitige Umwandlung (a) \rightleftharpoons (c) zu schließen, wobei wahrscheinlich (b) als aktiver Zustand durchlaufen wird. Aus der Koaleszenztemperatur T_c und der Signalaufspaltung $\Delta\nu$ erhält man die freien Aktivierungsenthalpien ΔG_c^\ddagger dieses Umklappvorganges.

3. Bei normaler Meßtemperatur ($+36^\circ C$) erscheint *ein* scharfes Singulett, wie es für eine rasche Konformerenumwandlung der nunmehr beweglichen, „dynamisch planaren“ Chelatringe zu erwarten ist.

[*] Dr. H. Köpf
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[**] Metallocen-Endithiolat-Chelate, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – Als 1. Mitteilung gilt [2].

[1] J. A. McCleverty, Progr. Inorg. Chem. 10, 49 (1968).

[2] A. Kutoglu u. H. Köpf, J. Organometal. Chem., im Druck.

[3] H. Köpf, B. Block u. M. Schmidt, Chem. Ber. 101, 272 (1968); H. Köpf, Angew. Chem. 81, 332 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 375 (1969).

[4] H. Köpf, Z. Naturforsch. 23b, 1531 (1968).

[5] H. Köpf u. M. Schmidt, J. Organometal. Chem. 4, 426 (1965).

[6] Für Tieftemperatur-NMR-Messungen danke ich Herrn Dr. D. Scheutzow und Frl. H. Feenders, Universität Würzburg.

[7] Weitere denkbare Zustände mit nichtebener S_2C_2 -Anordnung sind energetisch benachteiligt.

[8] Vgl. A. E. Smith, G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg u. W. Heinrich, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5798 (1965).

Für unverbrückte 1,2-Endithiolate, welche keine andersartigen Liganden am Zentralion aufweisen, wurden im kristallinen Zustand meist annähernd planare Chelatringstrukturen gefunden^[1], doch existieren auch Beispiele mit gefaltetem Ring^[8]. Die hier beschriebenen Ergebnisse an Lösungen von (1)–(3) zeigen ebenso wie die analoge Chelatringfaltung in kristallinem $(C_5H_5)_2MoS_2C_6H_4$ ^[2], daß das kürzlich für Metallocen-Endithiolat-Chelate vorgeschlagene^[1] planare Strukturschema (b) keine generelle Gültigkeit hat.

Verb. [a]	τC_5H_5 (ppm) [b]	$\Delta\nu$ (Hz) [c]	T_c ($^\circ C$)	ΔG_c^\ddagger (kcal·mol $^{-1}$)
(1)	3.94	22	+20	14.8
(2)	3.92	38	+10	14.0
(3)	4.10	38	+15	14.3

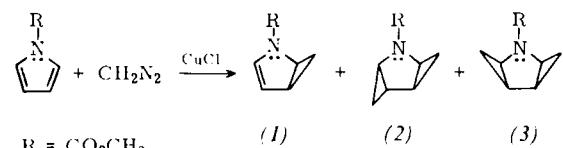
[a] In CS_2 -Lösung. [b] Meßtemperatur $+36^\circ C$; TMS als externer Standard. [c] Meßtemperatur $-50^\circ C$.

Eingegangen am 26. November 1970 [Z. 331]

Synthese und Thermolyse des N-Methoxycarbonyl-2,3-homopyrrols^[1,2]

Von Frank W. Fowler^[*]

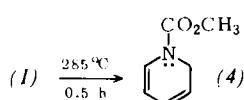
Wir fanden, daß bei der kupfer(1)chlorid-katalysierten Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von *N*-Methoxycarbonylpyrrol hauptsächlich *N*-Methoxycarbonyl-2,3-homopyrrol (*N*-Methoxycarbonyl-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en) (1) sowie geringe Mengen der Bis-homopyrrole (2) und (3) entstehen (3:1:0.6).



Das NMR-Spektrum von (1) [$CDCl_3$, τ = 3.60 (1H;br. s), 4.53–4.70 (1H/m), 5.83–6.28 (1H/m), 6.22 (3H/s), 7.75–8.00 (1H/m), 8.98 – 9.37 (1H/m), 9.83 – 10.08 (1H/m)] verändert sich zwischen Raumtemperatur und $170^\circ C$ kaum, außer daß das breite Singulett des Vinyl-Wasserstoffs neben dem Stickstoff beim Erwärmen in ein Dublett übergeht. Dies spiegelt die gehinderte Rotation der Methoxycarbonylgruppe bei Raumtemperatur wider.

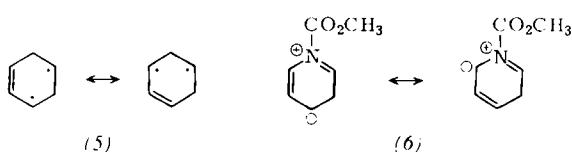
Frühere Untersuchungen ergaben, daß die kupfer-katalysierte Zersetzung von Diazoverbindungen in Gegenwart von Pyrrol und *N*-Methylpyrrol nur zu Substitutionsprodukten führt^[3]. Daß sich hier stattdessen Additionsprodukte bilden, ist auf die *N*-Methoxycarbonylgruppe zurückzuführen, in deren Anwesenheit sich Pyrrol bekanntlich wie ein Dien verhält^[4].

Die Pyrolyse von (1) in der Gasphase bei $285^\circ C$ lieferte fast quantitativ *N*-Methoxycarbonyl-1,2-dihydropyridin (4)^[7]. Sein NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) ähnelt dem des *N*-Phenyl-1,2-dihydropyridins^[5]. Reduktion von (4) mit $LiAlH_4$ ergibt das *N*-Methylderivat^[6].



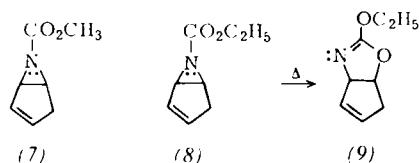
Die thermische Isomerisierung von (1) vollzieht sich schneller als bei seinem carbocyclischen Analogon. Während die Thermolyse von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en zu 1,3- und 1,4-Cyclohexadien bei $339.4^\circ C$ eine Halbwertszeit von 30 min hat^[8], lagert

sich (1) bei 285 °C in 30 min vollständig um. Unter der Voraussetzung, daß (1) wie Bicyclohexen isomerisiert^[8], ergibt sich, daß die Zwischenstufe (6) stabiler als das Biradikal (5) ist.



Das Aziridin (7), das bei der vermutlich noch leichteren Vinylcyclopropan-Umlagerung entstehen sollte^[9,11], konnte nicht nachgewiesen werden. Beim Erhitzen von (1) auf 245 °C wurde lediglich 30-proz. Umwandlung in (4) festgestellt.

Möglicherweise ist das Cyclopropan (1) thermisch stabiler als das Aziridin (7), dessen Gleichgewichtskonzentration unterhalb der Nachweisgrenze liegen könnte. Wir bezweifeln allerdings, daß (7) überhaupt gebildet wird, und zwar aufgrund der Tatsache^[10], daß bei Erhitzen von (8) das Oxazolin (9) und kein Homopyrrol oder Dihydropyridin entsteht. Auch Orbitalsym-



metric-Betrachtungen^[12] legen es nahe, daß die Umwandlung von (6) in (1) vorteilhafter als die von (6) in (7) ist.

Eingegangen am 23. November 1970 [Z. 317a]

[*] Prof. Dr. F. W. Fowler

Chemistry Department, State University of New York
Stony Brook, New York 11790 (USA)

[1] Diese Arbeit wurde zum Teil von der National Science Foundation unterstützt.

[2] Nach einem Vortrag auf der IUPAC-Konferenz über Cycloadditionen in München, Sept. 1970.

[3] C. W. Rees u. C. E. Smithen, *Advan. Heterocyclic Chem.* 3, 57 (1964).

[4] Beispielsweise ist *N*-Methoxycarbonylpyrrol eines der wenigen Pyrrole, das Diels-Alder-Reaktionen eingeht; R. M. Acheson u. J. M. Vernon, *J. Chem. Soc.* 1961, 457.

[5] M. Saunders u. E. H. Gold, *J. Org. Chem.* 27, 1439 (1962).

[6] E. M. Fry, *J. Org. Chem.* 29, 1647 (1964).

[7] G. Fraenkel, J. W. Cooper u. C. M. Fink, *Angew. Chem.* 82, 518 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 523 (1970).

[8] R. J. Ellis u. H. M. Frey, *J. Chem. Soc. A* 1966, 553.

[9] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, *Angew. Chem.* 75, 27 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 115 (1963).

[10] A. Mishra, S. N. Rice u. W. Lwowski, *J. Org. Chem.* 33, 481 (1968).

[11] Diskussion über die Beteiligung eines Diradikals an der Vinylcyclopropan-Umlagerung s. M. R. Willcott III u. V. H. Cargle, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 4130 (1969).

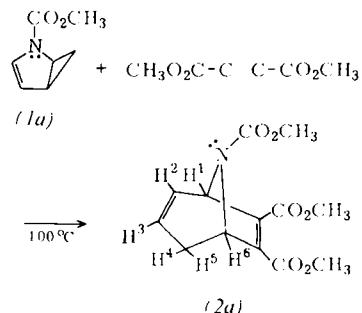
[12] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 781 (1969).

Cycloadditionen des *N*-Methoxycarbonyl-2,3-homopyrrols^[1,2]

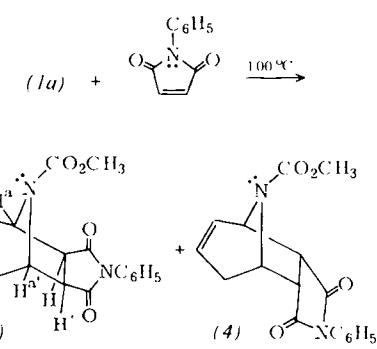
Von Frank W. Fowler^[*]

N-Methoxycarbonyl-2,3-homopyrrol (*N*-Methoxycarbonyl-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en) (1a)^[3] reagiert mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester zum Cycloaddukt (2)^[4] [NMR-Spektrum (CDCl₃): $\tau = 3.50 - 3.83$ (H²/m), 4.25 - 4.61 (H³/m), 4.90 (H⁶/d, $J = 5.5$ Hz), 5.11 (H¹/d, $J = 5.0$ Hz), 6.18 (6 Methyl-H/s), 6.27 (3 Methyl-H/s) und 7.55 (H⁴, H⁵/Mitte eines breiten AB-Systems)].

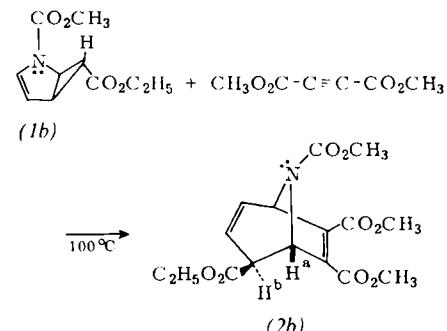
Zur Zuordnung wurden Doppelresonanzmessungen herangezogen. Das H⁶-Signal erscheint als Doublet, das auf fehlende Kopplung zwischen H⁶ und H⁴ oder H⁵ hindeutet. Aus Dreidim-Modellen und einem Vergleich mit dem analogen carbocyclischen System^[5] geht hervor, daß die Bindung zu H⁶ einen Winkel von etwa 90° mit der Bindung zum benachbarten *endo*-Wasserstoff H⁵ bildet. Dies würde fehlende Kopplung zwischen H⁶ und H⁵ bedeuten.



N-Phenylmaleimid bildet mit (1a) die isomeren Addukte (3) und (4) im Verhältnis 2 : 3, die dünnschichtchromatographisch getrennt werden können. Dem Produkt (3) wird die *exo*-Konfiguration zugeordnet, denn die NMR-Signale der Brückenkopfprotonen H und H' erscheinen als AB-System ohne Kopplung mit den Brückenkopfprotonen H^a und H^b. Die Hydrierung von (3) führt zu einem symmetrischen Molekül, in dem die genannten Protonen ein Singulett liefern.



Die Reaktion des Homopyrrols (1a) mit *N*-Phenylmaleimid verläuft in bezug auf das Homopyrrol und das Dienophil nach der ersten Ordnung; k hängt fast nicht vom Lösungsmittel ab [$k(\text{CCl}_4) = 1.36 \pm 0.11 \cdot 10^{-2}$ mol⁻¹s⁻¹; $k(\text{CH}_3\text{CN} = 1.17 \pm 0.30 \cdot 10^{-2}$ mol⁻¹s⁻¹ bei 75.08 °C].



Aus dem Homopyrrol (1b)^[6] und Acetylendicarbonsäure-dimethylester bildet sich von den beiden möglichen Stereoisomeren nur (2b); an Silicagel lagert es sich schnell in das konjugierte Isomere um. Die stereochemische Zuordnung basiert auf dem NMR-Spektrum. Das Brückenkopfproton H^a erscheint als breites Singulett nahezu ohne Kopplung mit dem benachbarten Proton H^b, das die *endo*-Position einnehmen muß.