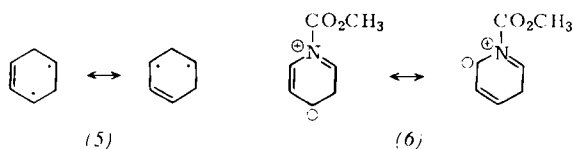
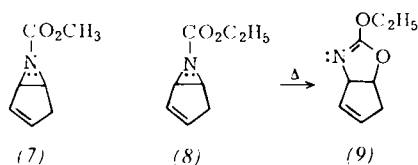


sich (1) bei 285 °C in 30 min vollständig um. Unter der Voraussetzung, daß (1) wie Bicyclohexen isomerisiert^[8], ergibt sich, daß die Zwischenstufe (6) stabiler als das Biradikal (5) ist.



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).

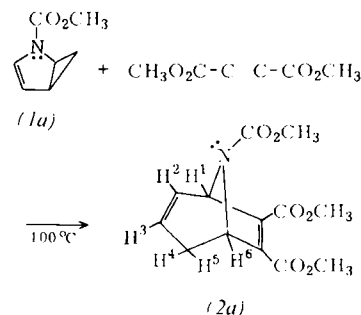
[12] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 781 (1969).

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

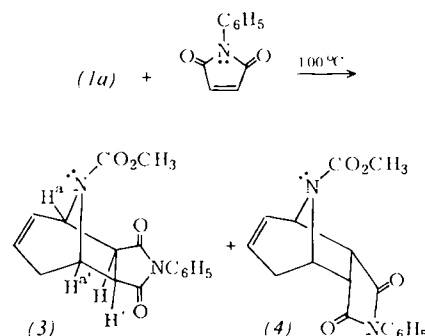
Von Frank W. Fowler^[*]

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): τ = 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)].

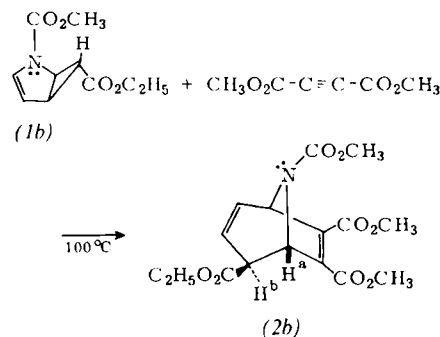
Zur Zuordnung wurden Doppelresonanzmessungen herangezogen. Das H⁶-Signal erscheint als Dublett, das auf fehlende Kopplung zwischen H⁶ und H⁴ oder H⁵ hindeutet. Aus Dreiding-Modellen und einem Vergleich mit dem analogen carbocyclischen System^[5] geht hervor, daß die Bindung zu H⁶ einen Winkel von etwa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



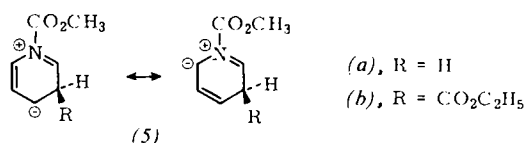
N-Phenylmaleinimid bildet mit (1a) die isomeren Addukte (3) und (4) im Verhältnis 2 : 3, die dünnstschichtchromatographisch getrennt werden können. Dem Produkt (3) wird die *exo*-Konfiguration zugeordnet, denn die NMR-Signale der Brückenkopfprotonen H und H' erscheinen als AB-System ohne Kopplung mit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



Die Reaktion des Homopyrrols (1a) mit *N*-Phenylmaleinimid verläuft in bezug auf das Homopyrrol und das Dienophil nach der ersten Ordnung; k hängt fast nicht vom Lösungsmittel ab [k(CCl₄) = 1.36 ± 0.11 · 10⁻² l mol⁻¹ s⁻¹; k(CH₃CN) = 1.17 ± 0.30 · 10⁻² l mol⁻¹ s⁻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.



Diese Ergebnisse können unter Annahme eines Dipols (5) erklärt werden, der durch eine thermisch erlaubte disrotatorische Ringöffnung aus (1) entsteht. (5b) kann durch (2+4)-Cycloaddition von der sterisch nicht gehinderten Seite her zum beobachteten (2b) reagieren.

Ein Synchronmechanismus erfordert, daß das Dienophil in *endo*-Richtung an das Homopyrrol herantritt. Modelle zeigen, daß dieser Angriff elektronisch am günstigsten ist, d. h. die geöffnete Cyclopropanbindung liegt eher in Richtung des p-Orbitals des Dienophils als beim *exo*-Angriff^[7].

Eingegangen am 23. November 1970 [Z 317 b]

[*] 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] F. W. Fowler, *Angew. Chem.* 83, 147 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, Heft 2 (1971).

[4] Dies ist formell eine Diels-Alder-Reaktion eines Homodiens. Bisher war dafür nur ein Beispiel bekannt; S. Sarel u. E. Brener, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 6522 (1959).

[5] C. W. Jefford, B. Waegell u. K. Ramez, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 2191 (1965).

[6] F. W. Fowler, *Chem. Commun.* 1969, 1359.

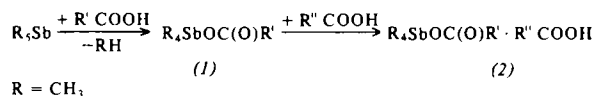
[7] Die Radikalreaktionen von Bicyclo[1.1.0]butan und Bicyclo[2.1.0]pentan mit Olefinen finden ebenfalls von der *endo*-Richtung her statt. Diese Reaktionen sind elektronisch analog und mit einem Synchronmechanismus vereinbar; P. G. Gassman, K. T. Mansfield u. T. J. Murphy, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 1685 (1969); M. Pomerantz, G. W. Gruber u. R. N. Wilke, *ibid.* 90, 5040 (1968).

Hydrogendicarboxylat-Ionen als wasserstoffbrückenverknüpfte Chelatsysteme in Organoantimonverbindungen^[*]

Von Hubert Schmidbaur und Karl-Heinz Mitschke^[*]

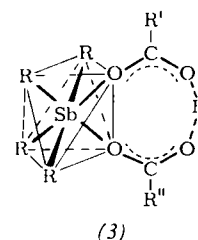
Bei systematischen Untersuchungen über die Koordinationsverhältnisse am Antimonatom in Verbindungen des Typs R₄SbX^[2] war beobachtet worden, daß die Acceptorstärke des Zentralatoms durch den induktiven Effekt von vier organischen Resten R stark verringert ist. Dies führt dazu, daß viele dieser Verbindungen als monomere, kovalent aufgebaute Moleküle vorliegen, bei denen nur noch im kristallinen Zustand zuweilen (X = F, OH) schwache zwischenmolekulare Wechselwirkungen nachweisbar sind. Addukte des Typs R₄SbXL, in denen L einen monofunktionellen Donor darstellt, sind hingegen nicht bekannt^[3]. Wir haben jetzt gefunden, daß ein R₄SbXL-Addukt dann existenzfähig wird, wenn X und L zusätzlich über eine Wasserstoffbrücke aneinander gefesselt werden. Über erste Beispiele für diesen neuen Verbindungstyp wird hier berichtet.

Die aus äquimolaren Mengen an Pentamethylantimon und einer Carbonsäure R'COOH unter Methanabspaltung erhältlichen Tetramethylantimon-carboxylate (1)^[4] sind flüchtige, monomere Molekülverbindungen mit pentakoordiniertem Sb-Atom; sie lösen sich auch in unpolaren Lösungsmitteln gut. Bei Zugabe eines weiteren mols einer Carbonsäure entstehen daraus stabile 1:1-Addukte (2), die gut kristallisieren und deren Säuregehalt auf einfache Weise titrimetrisch erfaßt werden kann. Die Elementaranalyse sichert zusätzlich ihre Zusammensetzung. Nach kryoskopischer oder ebullioskopischer Molekulargewichtsbestimmung in Benzol liegen die Verbindungen (2) ausnahmslos als Monomere vor, sind also wie (1) als Molekülverbindungen anzusehen.



In den IR-Spektren der Nujol-Emulsionen lassen sich die für die (CH₃)₄Sb- und R'COO-Molekülteile charakteristischen Absorptionen beobachten, jedoch keine der für freie Hydroxygruppen typischen Banden, woraus auf das Vorliegen von starken Wasserstoffbrücken O...H-O zu schließen ist. Diese Vermutung wurde schließlich bewiesen durch die besonders aufschlußreichen ¹H-NMR-Spektren. In diesen findet sich außer dem (CH₃)₄Sb-Singulett^[5] und den Signalen der Carboxylat-Reste ein scharfes Singulett im Tieffeld-Bereich, der den Resonanzen stark acider und wasserstoffbrückengebundener Wasserstoffatome vorbehalten ist (Tabelle).

Diese Befunde sind nur vereinbar mit dem Strukturvorschlag (3), der eine Chelat-Wechselwirkung des Tetramethylantimonium-Ions mit H-Brücken-verknüpften Hydrogendicarboxylat-Ionen vorsieht. Aus sterischen Gründen ist am Antimonatom eine *cis*-Chelatisierung am wahrscheinlichsten. Der bei der Bildung eines achtegliedrigen Ringsystems (ohne Entropieverlust) mögliche Energiegewinn aus der Wasserstoffbrücke addiert sich zu dem bei der Carboxylat-Koordination am Sb-Atom resultierenden geringen Energie und verhilft so dem Komplex zu einer ausreichenden Stabilität^[6].



An einem Beispiel konnte gezeigt werden, daß das achtegliedrige Ringsystem auch aus zwei verschiedenen Carbonsäuren gebildet werden kann (R' ≠ R'': R' = CH₃, R'' = C₆H₅).

Aus Modellbetrachtungen ist ersichtlich, daß eine Verknüpfung der beiden Carbonsäuren über ihre Reste R' und R'' unter Beibehaltung des Chelatringes erst ab einer bestimmten Länge der verknüpfenden Kette von C-Atomen möglich wird. Die Reaktionen von Sb(CH₃)₅ mit Dicarbonsäuren ergeben deshalb weder bei Oxal- noch bei Malon- und Bernsteinsäure niedermolekulare Produkte, wohl aber mit Glutarsäure. Die so entstehende Verbindung hat vermutlich die Brückenkopf-Struktur (4), in der wieder ein über eine Wasserstoffbrücke geschlossenes bicyclisches Ringsystem vorkommt.

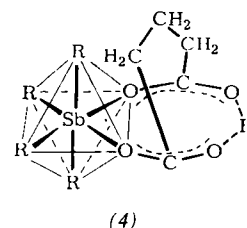


Tabelle. Eigenschaften der Verbindungen vom Typ (2).

Formel (3) [(4)]			Fp (°C)	NMR: τ(ppm); TMS, extern Δ 10		Lösungsmittel
R	R'	R''		R	R' R''	
CH ₃	H	H	39	8.22	1.33 (s)	CH ₂ Cl ₂
CH ₃	CH ₃	CH ₃	85–86	8.43	8.32 (s)	CH ₂ Cl ₂
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	58–59	8.40	8.0(s)/2.3 (m)	CH ₂ Cl ₂
CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	80–81	8.40	2.3 (m)	CH ₂ Cl ₂
CH ₃	(CH ₃) ₃		92–93	8.73	8.2 (m)	CD ₃ CN
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	112–113	2.3	8.2 (s)	CH ₂ Cl ₂