

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. Sareu 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.

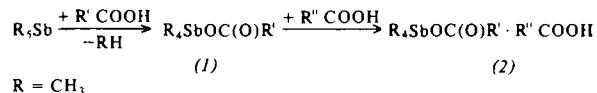
[7] Die Radikalreaktionen von Bicyclo[1.1.0]butan und Bicyclo[2.1.0]pentan mit Olefinen finden ebenfalls von der *endo*-Richtung her statt. Diese Reaktionen sind elektronisch analog und mit einem Synchronmechanismus vereinbar; P. G. Gassman, K. T. Mansfield u. T. J. Murphy, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1685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

Hydrogendifcarboxylat-Ionen als wasserstoffbrückenverknüpfte Chelatsysteme in Organoantimonverbindungen^[1]

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

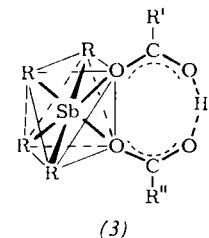
Bei systematischen Untersuchungen über die Koordinationsverhältnisse am Antimonatom in Verbindungen des Typs R₄SbX^[2] war beobachtet worden, daß die Acceptorstärke des Zentralatoms durch den induktiven Effekt von vier organischen Resten R stark verringert ist. Dies führt dazu, daß viele dieser Verbindungen 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 anzuschen.



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 Hydroxy-Gruppen 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 Tetramethylstibonium-Ions mit H-brücken-verknüpften Hydrogendifcarboxylat-Ionen vorsieht. Aus sterischen Gründen ist am Antimonatom eine *cis*-Chelatisierung am wahrscheinlichsten. Der bei der Bildung eines achtgliedrigen 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 achtgliedrige 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.

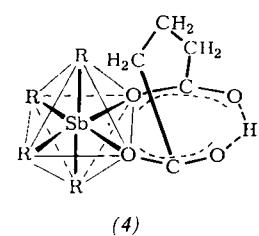


Tabelle. Eigenschaften der Verbindungen vom Typ (2).

Formel (3) (4)	Fp (°C)	NMR: τ (ppm); TMS, extern Δ = 10	Lösungsmittel	
R R' R''	R	R' R''	H-Brücke	
CH ₃ H H	39	8.22 1.33 (s)	-6.25	CH ₂ Cl ₂
CH ₃ CH ₃ CH ₃	85-86	8.43 8.32 (s)	-4.31	CH ₃ Cl ₂
CH ₃ CH ₃ C ₆ H ₅	58-59	8.40 8.0 (s) 2.3 (m)	-5.00	CH ₂ Cl ₂
CH ₃ C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	80-81	8.40 2.3 (m)	-2.83	CH ₂ Cl ₂
CH ₃ (CH ₂) ₃	92-93	8.73 8.2 (m)	-4.90	CD ₃ CN
C ₆ H ₅ CH ₃ CH ₃	112-113	2.3 8.2 (s)	-1.50	CH ₂ Cl ₂

Molekulargewichtsbestimmungen sowie Analysen und IR- und NMR-Spektren sichern auch hier die Zusammensetzung der Verbindung und die Existenz der Wasserstoffbrücke.

Entsprechende Strukturprinzipien wurden inzwischen auch bei anderen Organometall-Verbindungen realisiert.

Eingegangen am 20. November 1970 [Z 326]

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. K.-H. Mitschke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] 1. Mitteilung.

[2] H. Schmidbaur, J. Weidlein u. K.-H. Mitschke, Chem. Ber. 102, 4136 (1969).

[3] Ausnahmen sind gegeben, wenn XL einen Chelatliganden vom Typ des 8-Chinolinolats oder 2,4-Pentandionats symbolisiert: H. A. Meinenma, E. Rivarola u. J. G. Noltes, J. Organometal. Chem. 17, 71 (1969); H. A. Meinenma u. J. G. Noltes, ibid. 16, 257 (1969).

[4] H. Schmidbaur, J. Weidlein u. K.-H. Mitschke, Chem. Ber., im Druck.

[5] Die Äquivalenz der vier Methylgruppen am Oktaeder führen wir auf Pseudorotationsvorgänge zurück.

[6] Carbonsäure-ester, denen die Fähigkeit zur Wasserstoffbrückebindung fehlt, werden nicht an (1) addiert!

Hauptsächlich setzt sich die Zwischenstufe aber nochmals mit der Organometall-Verbindung um, wobei ein oder zwei Halogen-Atome durch Methyl-Gruppen ersetzt werden können^[2].

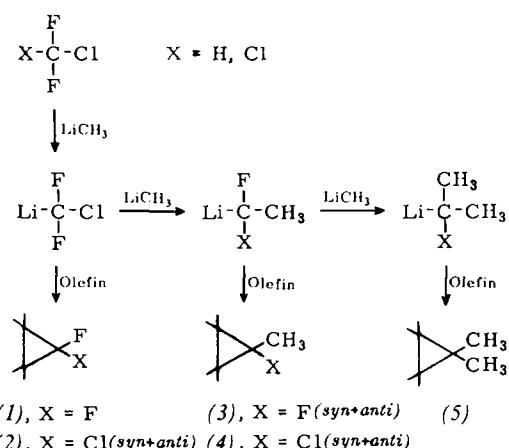


Tabelle. Umsetzung von Mono- oder Dichlordifluormethan mit Methylolithium in Gegenwart von Olefinen.

	Reaktionsbedingungen [a]	Olefin	Ausbeute (%)				
			(1)	(2)	(3) D-Verh. [b]	(4)	(5)
$CHClF_2$	A, -78°C	Cyclohexen	[c]	2	23 (2.7:1)	2	8
$CHClF_2$	B, -50°C	Cyclohexen	[c]	< 1	8.3 (3.5:1)	1.5	4
CCl_2F_2	B, -50°C	Cyclohexen	[c]	< 1	8.5 (3.5:1)	1.8	3.5
CCl_2F_2	B, -78°C	Cyclohexen	[c]	< 1	8.5 (1.8:1)	3	2
CCl_2F_2	C, -78°C	Cyclohexen	[c]	< 1	8 (2.2:1)	2	3
CCl_2F_2	B, -50°C	2-Methyl-2-butene	9	-	15 (2.3:1)	1 [d]	2 [d]
CCl_2F_2	B, -50°C		12 [c]	-	12 [e] (1.5:1)	-	1

Alkyl/Halogen-Substitution an Carbenen (Carbenoiden): ein Zugang zu neuen Cyclopropan-Derivaten

Von Manfred Schlosser und Le Van Chau^[*]

Chlordifluormethan und Dichlordifluormethan liefern mit Methylolithium eine kurzlebige Zwischenstufe (Carben, Carbenoid oder Carbenoid-Assoziat^[1]), die mit Olefinen Difluorcyclopropane (1) und – wenig – Chlorfluorcyclopropane (2) bildet.

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Schlosser und Dr. Le Van Chau
Organisch-chemisches Institut der Universität
Heidelberg, Im Neuenheimer Feld

und Institut für experimentelle Krebsforschung am Deutschen Krebsforschungs-Zentrum, 69 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Farbwerken Hoechst unterstützt.

[1] Vgl. U. Burger u. R. Huisgen, Tetrahedron Lett. 1970, 3049, 3053, 3057; L. Friedman, R. J. Honour u. J. G. Berger, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4640 (1970); M. Schlosser u. G. Heinz, Chem. Ber. 103, 3543 (1970), dort weitere Lit.

[2] Nucleophile Verdrängung von Halogen aus Carbenen oder Carbenoiden durch Organolithium-Verbindungen: G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1003 (1961); 85, 99 (1963); O. M. Nefedov, V. I. Shiryaev u. A. S. Khachaturov, Zh. Obshch. Khim. 35, 509 (1965); Chem. Abstr. 63, 517e (1965); O. M. Nefedov, V. I. Shiryaev u. A. D. Petrov, Zh. Obshch. Khim. 32, 662 (1962); Chem. Abstr. 57, 14 971g (1962); W. L. Dilling, J. Org. Chem. 29, 960 (1964); G. Köbrich, Angew. Chem. 79, 15 (1967), speziell S. 21f; Angew. Chem. internat. Edit. 6, 41 (1967), speziell S. 47f.

[3] G. Wittig u. K. Clauß, Liebigs Ann. Chem. 577, 26 (1952); G. Wittig u. E. Benz, Tetrahedron 10, 37 (1960).

[a] Siehe dazu die Arbeitsvorschrift, Varianten: A: Das Methylolithium wurde im Vakuum so weit wie möglich vom Äther befreit, sodann in Cyclohexen suspendiert und mit dem Halogenmethan versetzt; B: Die ätherische Methylolithium-Lösung wurde binnen 2 Std. zur Halogenmethan/Olefin-Mischung getropft; C: Wie B, aber Zutropfzeit auf 5 min herabgesetzt.

[b] D-Verh. = Diastereomerenverhältnis: Vermutlich überwiegt jenes Diastereomer, dessen Halogen-Atom die *trans*-Stellung zur größeren Zahl der vicinalen Alkyl-Reste einnimmt.

[c] Keine nachweisbaren Mengen (<0.3%).

[d] Strukturzuordnung lediglich aufgrund der gaschromatographischen Retentionszeiten getroffen.

[e] Nach saurer Hydrolyse als Keton isoliert.

Als Folgeprodukte lassen sich 1-Fluor-1-methyl-cyclopropane (3), 1-Chlor-1-methyl-cyclopropane (4) sowie 1,1-Dimethylcyclopropane (5) isolieren (s. Tabelle). Das Reaktionsschema ist soweit wie möglich vereinfacht.

Analog erhält man mit n-Butyllithium als Metallierungsmittel 1-Butyl-1-fluor-cyclopropane (z. B. aus Cyclohexen 6% *syn*- und *anti*-7-Butyl-7-fluor-norcaran). Mit Phenyllithium entsteht – vermutlich über α,α' -Difluorstilben – nur Tetraphenyläthylen. Drängt man jedoch die Stationärkonzentration der Organometall-Verbindung durch at-Komplex-Bildung mit Pentaphenylantimon zurück^[3], lässt sich ca. 1% Difluornorcaran nachweisen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Mischung aus 40 ml Dichlordifluormethan (oder Chlordifluormethan) und 120 ml Olefin, die bei 40 bis 50°C gehalten wird, tropft man binnen 15 min 0.20 mol der Lösung