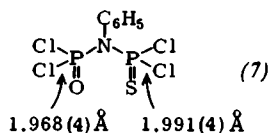


Spektren hervorgeht. Die Länge der P—Cl-Bindung in (3b) beträgt 2.057(5) Å, in (3a) 2.069(3) Å (verfeinerter Wert)^[2]. Der Unterschied ist möglicherweise signifikant. Unterschiedliche Bindungslängen wurden auch bei der acyclischen Verbindung (7) beobachtet^[3]. Zum Vergleich: In gasförmigem PSCl₃ (2b) ist die P—Cl-Bindung länger als in gasförmigem POCl₃ (2a)^[4]. Weitere P—Cl-Bindungslängen von genau vergleichbaren Verbindungs-paaren mit P(O)Cl- oder P(S)Cl-Gruppierung sind nicht bekannt.



Zwischen der Länge der P—Cl-Bindung und der ³⁵Cl-Kernquadrupolresonanz-(NQR-)Frequenz bei cyclischen Chlorphosphazenen mit der Gruppierung $\geq \text{PCl}_2$ oder $\geq \text{P}(\text{Cl})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ fanden wir eine angenähert lineare Beziehung^[5]. Es war von Interesse, jetzt auch (3a), (3b) und (7) daraufhin zu überprüfen. Wie berichtet wurde, übertreffen die ³⁵Cl-NQR-Frequenzen von Thiophosphoryl-Derivaten immer diejenigen der analogen Phosphoryl-Derivate (meistens um 0.5–2 MHz)^[6,7]. Wenn die niedrigsten Frequenzen den längsten P—Cl-Bindungen entsprechen – wie bei den cyclischen Chlorphosphazenen – wären aufgrund der ³⁵Cl-NQR-Frequenzen für die Phosphoryl-Derivate längere P—Cl-Bindungen als für die Thiophosphoryl-Analoga zu erwarten (s. Tabelle 1).

Tabelle 1. Zusammenhang zwischen der Länge der P—Cl-Bindung und der ³⁵Cl-NQR-Frequenz einiger Verbindungen mit XPCl-Gruppierung.

Verb.	X	Bindungs-länge (Å)	³⁵ Cl-NQR-Frequenz (MHz)	T (°K)
(3a)	O	2.069(3)	23.97,	293 [e]
(3b)	S	2.057(5)	[a]	293, 77
(7)	O	1.968(4)	27.81 ₃ [b]	77
	S	1.991(4)	29.08 ₄ [c]	77
(8a)	O		27.93 ₈ [d]	77
(8b)	S		28.91 ₃ [d]	77
(8c)	O		27.57 ₁	77
	S		29.31 ₀	77

[a] Kein reproduzierbares Signal erhalten.

[b] Mittelwert aus 27.61, und 28.00.

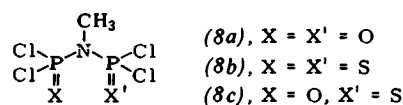
[c] Mittelwert aus 28.79₃ und 29.37₃.

[d] Mittelwert aus vier Werten.

[e] Bei 77°K wurden keine Signale erhalten. Im allgemeinen nimmt die Frequenz beim Abkühlen von ca. 290 auf 77°K um 0.5 bis 0.8 MHz zu.

Bei den cyclischen Verbindungen (3a) und (3b) scheint (3a) die längere P—Cl-Bindung zu enthalten. Leider gab (3b) kein reproduzierbares ³⁵Cl-NQR-Signal. Die umgekehrte Beziehung wie bei den cyclischen Chlorphosphazenen liegt bei (7) vor. Die Zuordnung der Frequenzen wurde durch Vergleich mit denen der verwandten Verbindungen (8) gestützt^[8,9]. Die Differenz der Signale der „gemischten“ Verbindung (8c) (ca. 1.7 MHz) ist größer als die Differenz der Signale von (8a) und (8b) (ca. 1 MHz). Dies mag die besseren π -Acceptor-Eigenschaften der Phosphoryl- verglichen mit der Thiophosphorylgruppe widerspiegeln.

In (7) sind beide P—Cl-Bindungen beträchtlich kürzer als in den cyclischen Verbindungen (3a) und (3b), und die



³⁵Cl-NQR-Frequenzen von (7) sind höher als die Frequenz von (3a).

Arbeitsvorschrift:

24 ml (22.5 g, 0.166 mol) (1) wurden in einem 250-ml-Zweihalskolben mit Kühler und Tropftrichter vorgelegt. Nach Eintropfen von 8.6 ml (14 g, 0.082 mol) (2b) in das auf 130°C (Ölbad-Temperatur) erhitzte (1) wurde noch 9–36 Std. erhitzt. Die abgekühlte Mischung wurde mit ca. 0.166 mol Natriumäthanolat in wasserfreiem Äthanol versetzt, 3 Std. auf dem Wasserbad erhitzt, mit Wasser auf 400 ml aufgefüllt, mit Äther extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet, konzentriert und über eine Aluminiumoxid-Säule gereinigt. (3b) wird zuerst (mit Toluol-Äthylacetat 9:1) eluiert; Fp = 209–210°C (aus Äthylacetat), Ausb. 0.9 g = 6%.

Eingegangen am 4. April 1972 [Z 640]

[1] C. Y. Cheng, R. A. Shaw, T. S. Cameron u. C. K. Prout, Chem. Commun. 1968, 616.

[2] T. S. Cameron, J. Chem. Soc. (Perkin II) 1972, 591.

[3] T. S. Cameron, K. M. Ghouse, K. D. Howlett, R. Keat, H. H. Mills, C. K. Prout u. J. M. Robertson, Phosphorus, im Druck.

[4] T. Moritani, K. Kuchitsu u. Y. Morino, Inorg. Chem. 10, 344 (1971).

[5] R. Keat, A. L. Porte, R. A. Shaw u. D. A. Tong, J. Chem. Soc. (Dalton), im Druck.

[6] R. M. Hart u. M. A. Whitehead, J. Chem. Soc. A 1971, 1738.

[7] D. J. Osokin, I. A. Safin u. I. A. Nuretdinov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 201, 393 (1971).

[8] R. Keat, J. Chem. Soc. A 1970, 2732.

[9] R. Keat, J. Chem. Soc. (Dalton), im Druck.

Umlagerung von 3-Butenyl-Grignardverbindungen: anionisch oder radikalisch?^[1]

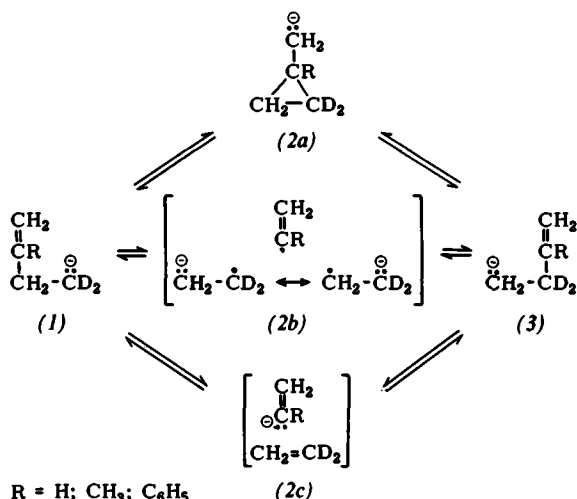
Von Adalbert Maercker und Werner Streit^[2]

Herrn Professor G. Wittig zum 75. Geburtstag in Verehrung und Dankbarkeit gewidmet

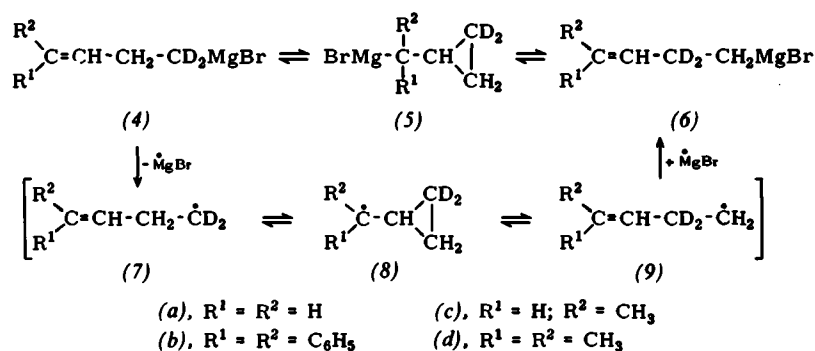
Die von Roberts und Mitarbeitern^[11] entdeckte Umlagerung von 3-Butenyl-Anionen (1), R = H, in deren Verlauf die α - und β -Kohlenstoffe ihre Plätze tauschen (1) \rightleftharpoons (3), nimmt unter den 1,2-Verschiebungen insofern eine Sonderstellung ein, als hier eine intramolekulare nucleophile Substitution nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus (2a) möglich ist, während bei der Verschiebung gesättigter Alkylgruppen in Einklang mit den Woodward-Hoffmann-Regeln^[12] nur ein Spaltungs-Rekombinations-Mechanismus in Frage kommt. Die Entscheidung zwischen einer Heterolyse nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus (2c) und der Homolyse zu einem Radikalpaar (2b) mit anschließender Rekombination im Solvens-Käfig gelang mit Hilfe der CIDNP-Methode^[13] in zahlreichen Fällen zugunsten des Radikal-Mechanismus (2b)^[14].

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Maercker und Dipl.-Chem. W. Streit
Institut für Organische Chemie der Universität
852 Erlangen, Henkestraße 42

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

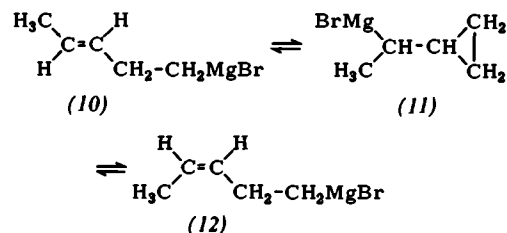


Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war die Frage, ob die Umlagerung von 3-Butenid-Anionen (1) über eine anionische Cyclopropylmethanid-Zwischenstufe⁽⁵⁾ (2a) erfolgt, oder ob auch hier homolytische Vorgänge im Spiele sind. Denkbar wäre auch ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus über (2c). Die starke Verzögerung der Umlagerung⁽⁶⁾ durch Methyl- oder Phenylgruppen in der γ -Stellung zum carbanionischen Zentrum (1), R=CH₃, C₆H₅, spricht gegen einen Spaltungs-Rekombinations-Mechanismus über (2b) oder (2c). Andererseits macht die Beschleunigung der Umlagerung⁽⁷⁾ durch Phenylgruppen in der δ -Stellung (4b) eine Cyclopropylmethanid-Zwischenstufe (5b) wahrscheinlich. Allerdings enthalten Grignardverbindungen weitgehend kovalente Kohlenstoff-Metall-Bindungen, so daß auch eine Homolyse über die Radikal-Zwischenstufen (7) \rightleftharpoons (8) \rightleftharpoons (9) in Erwägung gezogen werden muß, zumal das Radikal (8b) ebenfalls stabilisiert wäre.



Nachdem CIDNP-Versuche⁽³⁾ mit unsubstituiertem 3-Butenylmagnesiumbromid bis 120°C negativ verlaufen waren, synthetisierten wir die Verbindungen (4c) (cis:trans = 42:58) und (4d) in Diäthyläther (1.1 bzw. 1.3 mol/Liter) und untersuchten die Kinetik der Umlagerung (4) \rightleftharpoons (6) NMR-spektroskopisch. Während die unsubstituierte Verbindung (4a) bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von 30 Stunden umlagerte⁽¹⁾, war das Gleichgewicht (4c) \rightleftharpoons (6c) (cis:trans = 22:78) selbst bei 100°C erst nach 775 Stunden eingestellt. Eine noch stärkere Verzögerung brachte die Einführung einer zweiten Methylgruppe in δ -Stellung mit sich: die Grignardverbindung (4d) war nach 900 Stunden bei 100°C erst zu 20% umgelagert. Dieser Befund spricht gegen einen

Radikal-Mechanismus. Zwar ist nach neueren Vorstellungen⁽⁸⁾ für (8c) und (8d) keine größere Stabilität als für (8a) zu erwarten, die Verzögerung der Umlagerung steht aber in keiner Weise in Einklang mit der Bildung der Radikal-Zwischenstufen (7) \rightleftharpoons (8) \rightleftharpoons (9), sondern nur mit einem Carbanionen-Mechanismus⁽⁶⁾ über (5).



Um festzustellen, ob die im Gleichgewicht nicht nachweisbare Cyclopropylmethanid-Zwischenstufe (5) eine echte Zwischenverbindung ist oder nur ein Übergangszustand, untersuchten wir die Kinetik der cis-trans-Isomerisierung

$$(10) \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} (12)$$

durch gaschromatographische Bestimmung der Carboxylierungsprodukte als Methylester. Ausgehend sowohl von (10) [98% + 2% (12)] als auch von (12) [60% + 40% (10)] wurde in einer Reaktion erster Ordnung jeweils ein cis-trans-Gemisch (21:79) erhalten ($K = k_1/k_2 = 0.266$) mit $k_1 + k_2 = 14.5$ bzw. $13.2 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Da dieser Wert in der gleichen Größenordnung liegt wie $k_1 + k_2$ für die Einstellung des Gleichgewichts (4c) \rightleftharpoons (6c), dürfte es sich bei (5) und (11) um echte Zwischenverbindungen handeln, in denen die Einfachbindung zwischen dem carbanionischen Zentrum und dem Cyclopropanring ge-

- [1] M. S. Silver, P. R. Shafer, J. E. Nordlander, C. Rüchardt u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2646 (1960).
- [2] Übersicht: R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 1, 17 (1968); Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).
- [3] Übersicht: H. Fischer u. J. Bargon, Accounts Chem. Res. 2, 110 (1969).
- [4] Übersicht: U. Schöllkopf, Angew. Chem. 82, 795 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 763 (1970).
- [5] A. Maercker u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1742 (1966).
- [6] A. Maercker u. K. Weber, Liebigs Ann. Chem. 756, 43 (1972).
- [7] M. E. H. Howden, A. Maercker, J. Burdon u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1732 (1966).
- [8] C. Rüchardt, Angew. Chem. 82, 845 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 830 (1970).

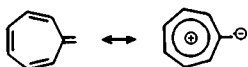
nügend Zeit hat zur freien Rotation. Die *cis-trans*-Isomerisierung $(10) \rightleftharpoons (12)$ verläuft somit wahrscheinlich nach dem gleichen Mechanismus^[6] wie die Äquilibrierung $(4) \rightleftharpoons (6)$ der α - und β -Stellungen.

Eingegangen am 29. März 1972 [Z 648]

Methylen-norbornadien, ein Bicycloheptafulven^{[1]**}

Von Reinhard W. Hoffmann, Reinhard Schüttler, Werner Schäfer und Armin Schweig^[*]

Die Reaktivität von Heptafulven ist auf die starke Polarisierung unter Ausbildung eines aromatischen Systems zurückzuführen^[2].



Dieses Phänomen ist nicht auf klassische Aromaten beschränkt, sondern läßt sich auch an bicycloaromatischen Systemen nachweisen, wie wir am Beispiel von Methylen-norbornadien (1)^[3] zeigen möchten.

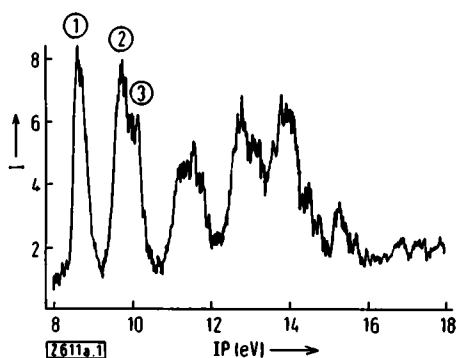


Abb. 1. Photoelektronenspektrum von Methylen-norbornadien (1) [12].

Eine gekreuzte longicyclische Wechselwirkung^[4] der exocyclischen Doppelbindung in (1) mit dem Norbornadien- π -System sollte das Norbornadien-System destabilisieren^[4]. Diese Wechselwirkung^[5] läßt sich photoelektronenspektroskopisch im Vergleich mit Norbornadien (2)^[6] und 7-Methylen-norbornan (3) nachweisen. Man erkennt in den Abbildungen 1 und 2, daß das HOMO (Highest Occupied MO) in (1) relativ zu (2) um 0.2 eV angehoben wird. Eine unmittelbare Konsequenz dieser Wechselwirkung ist die Tendenz zur Ausbildung des bicycloaromatischen Zustandes (4), die eine Polarisierung der exocyclischen Doppelbindung von (1) bewirkt.

Diese Polarisierung^[7] drückt sich bereits im ¹H-NMR-Spektrum aus: So erscheint das Signal der Methylenpro-

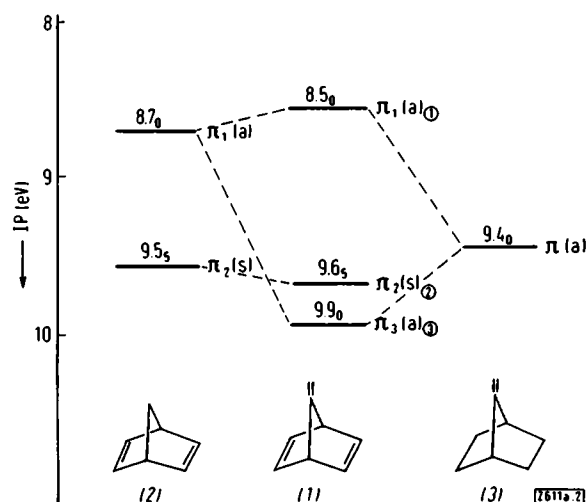
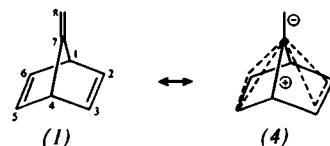
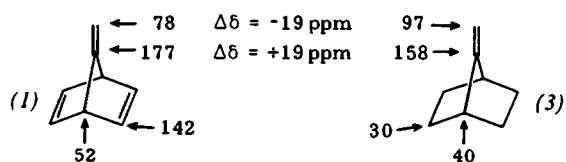


Abb. 2. Vertikale Ionisierungspotentiale der relevanten π -Banden von Norbornadien (2) [6], 7-Methylen-norbornan (3) und Methylen-norbornadien (1). Die π -MOs sind relativ zur Ebene C¹—C⁷ klassifiziert (s symmetrisch, a antisymmetrisch). — Die für (1) getroffene Zuordnung wird durch die mit der MINDO/2-Methode [13] erhaltene Orbitalsequenz gestützt.

tonen in (1) bei $\tau=6.48$ ungewöhnlich hoch und um 0.9 ppm höher als im Vergleichssystem (3)^[8] ($\tau=5.55$). Während diese Differenz nicht nur auf einem Ladungs-



effekt beruhen muß, geben ¹³C-NMR-Spektren eine empfindlichere und sicherere Auskunft über die Ladungsverteilung^[9]. Ein Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren von (1) und (3) (chemische Verschiebung in ppm zu tieferem Feld von TMS) demonstriert unübersehbar die starke Polarisierung der exocyclischen Doppelbindung in (1).



Die chemische Verschiebung und damit die Ladungsdichte an C⁸ von (1) ist der am β -C-Atom von Enoläthern ($\delta=89$ bis 83 ppm^[9]) vergleichbar, während die chemische Verschiebung an C⁷ sich in dem für Carbonyl-C-Atome typischen Bereich bewegt. Die anderen ¹³C-NMR-Signale von (1) und (3) liegen wie bei vergleichbaren Stammverbindungen (± 3 ppm)^[10]. Aus der Änderung der chemischen Verschiebung um 19 ppm läßt sich für (1) ein Dipolmoment von 0.76 D abschätzen. Eine CNDO/2-Rechnung^[11] ergab denselben Wert; gemessen wurden 0.71 D. Demnach ist (1) weit mehr als nur formal ein Bicycloheptafulven.

Eingegangen am 8. Februar 1972 [Z 611 a]

[*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann und Dipl.-Chem. R. Schüttler
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

Dipl.-Chem. W. Schäfer und Prof. Dr. A. Schweig
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
355 Marburg, Biegenstraße 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Berechnungen wurden vom Deutschen Rechenzentrum Darmstadt durchgeführt.

[1] Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie, 6. Mitteilung. — 5. Mitteilung: [14].

[2] D. Lloyd: Carbocyclic Non-Benzenoid Aromatic Compounds. Elsevier, Amsterdam 1966, S. 153.