

komplex zu unterscheiden. Nichtsdestoweniger fungieren die Liganden (1)–(3) in der Tat als Molekül-Rezeptoren.

Eingegangen am 15. Mai 1973 [Z 838 b]

[1] J. M. Lehn, Struct. Bonding, im Druck.

[2] C. J. Pedersen u. H. K. Frensdorff, Angew. Chem. 84, 16 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 16 (1972).

[3] J. M. Lehn u. J. P. Sauvage, Chem. Commun. 1971, 440.

[4] J. Cheney, J. M. Lehn, J. P. Sauvage u. M. E. Stubbs, J.C.S. Chem. Commun. 1972, 1100.

[5] F. Cramer: Einschlußverbindungen. Springer, Heidelberg 1954.

[6] F. Cramer, W. Saenger u. H.-Ch. Spatz, J. Amer. Chem. Soc. 89, 14 (1967).

[7] R. Breslow, Chem. Soc. Rev. 1, 553 (1972); K. Sensse u. F. Cramer, Chem. Ber. 102, 509 (1969); P. V. Demarco u. A. L. Thakkar, Chem. Commun. 1970, 2; H. P. Benschop u. G. R. Van Den Berg, ibid. 1970, 1431; M. Mikolajczyk, J. Drabowicz u. F. Cramer, ibid. 1971, 317.

[8] H. Stetter u. E. E. Roos, Chem. Ber. 88, 1390 (1955); G. Borgen u. J. Dale, Chem. Commun. 1970, 1342.

[9] J. M. Lehn, J. Simon u. J. Wagner, Angew. Chem. 85, 621 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 7 (1973).

[10] L. Stryer, J. Mol. Biol. 13, 482 (1965).

[11] W. O. McClure u. G. M. Edelman, Biochemistry 5, 1908 (1966).

[12] M. B. Feinstein u. H. Felsenfeld, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 68, 2037 (1971).

[13] D. H. Haynes, Biochim. Biophys. Acta 255, 406 (1972).

[14] C. J. Seliskar u. L. Brand, Science 171, 799 (1971).

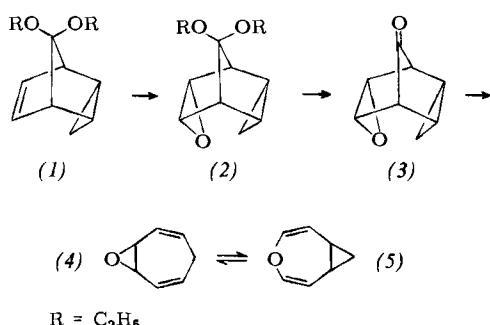
säure in Methylenchlorid in das flüssige Epoxid (2) umwandeln, das von 70-proz. wäßrigem Eisessig zum Epoxiketon (3) hydrolysiert wird [81%; Fp=129°C; NMR (CDCl_3 , TMS intern): $\tau=6.82$ (t) (Epoxid-H), 7.20 (sex) (Brückenkopf-H), 8.82 ppm (m) (Cyclopropan-H); IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}=1768 \text{ cm}^{-1}$]. Wir schließen auf die endo-Position des Epoxidrings aus der Entschirmung eines der sek. Cyclopropanprotonen in (2) und (3) relativ zu denen in hydriertem (1) und zugehörigem Keton sowie aus der Kopplungskonstanten von 1.5 Hz zwischen Epoxid- und Brückenkopfprotonen^[6].

Das Keton (3) fragmentiert bei der Sublimation im N_2 -Strom durch eine auf 380°C geheizte Kapillare (45 cm, 0.3 cm Durchmesser) in CO und das bei –70°C kristallin anfallende 8-Oxabicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien (4) (92%). Die Struktur des neuen, bei Raumtemperatur flüssigen Heterocyclus ergibt sich aus seinen spektralen Daten. Das UV-Spektrum [(Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}=280$ ($\epsilon=600$), $\lambda_{\text{min}}=258 \text{ nm}$ (450)] zeigt weitreichende Endabsorption und gleicht in der Form dem des 2,6-Dimethyloxepins^[7]. Im IR-Spektrum tritt analog zum 3,4-Homotropiliden eine intensive Bande bei 1664 cm^{-1} auf, daneben ist eine dem Epoxidring zuzuschreibende Bande bei 1138 cm^{-1} charakteristisch.

Schnelle reversible Cope-Umlagerung der sym-Oxabicyclo[5.1.0]octa-2,5-diene

Von Helmut Klein, Wilhelm Kursawa und Wolfram Grimmel^[8]

Die schnelle reversible Cope-Umlagerung des Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-diens^[11] (auch 3,4-Homotropiliden genannt) fand zwar glänzende Erweiterungen im Bullvalen^[2] und Semibullvalen^[3], blieb jedoch bisher auf Carbocyclen beschränkt^[4]. Wir beschreiben hier die sym-Oxabicyclo[5.1.0]octa-2,5-diene (4) und (5), ein Heterocyclenpaar, das bei Raumtemperatur über eine schnelle Cope-Umlagerung miteinander im Gleichgewicht steht.



Das Diels-Alder-Addukt (1)^[5] aus 5,5-Diäthoxy-cyclopentadien und Cyclopropen lässt sich mit *m*-Chlorperbenzoë-

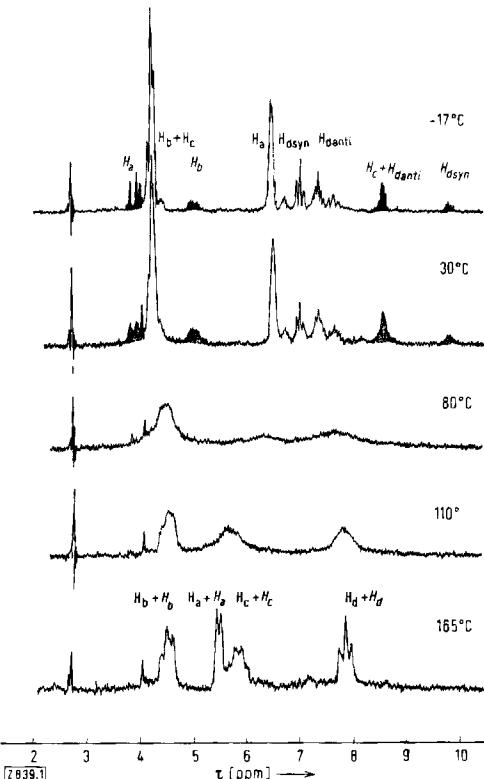


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum des Gleichgewichts der sym-Oxabicyclo[5.1.0]octa-2,5-diene bei mehreren Temperaturen [60 MHz, sym-Tetrachlordindeuterioethan, CHCl_3 ($\tau=2.75$ ppm) als innerer Standard]. Der ^1H -Restgehalt des Lösungsmittels absorbiert bei $\tau=4.06$ ppm. Die Signale des Epoxytropilidens (4) sind normal, die des Homooxepins (5) kursiv gekennzeichnet und zusätzlich schattiert.

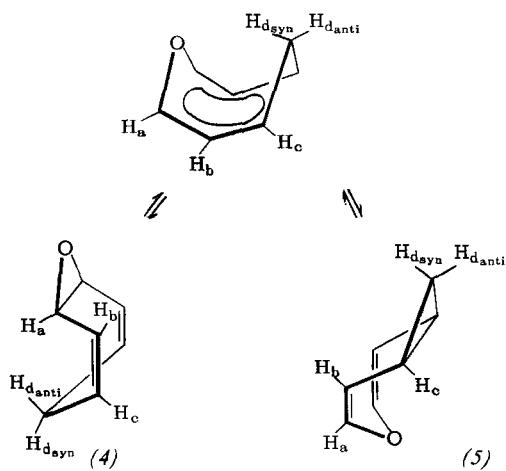
Den überzeugendsten Strukturhinweis liefern jedoch die bei mehreren Temperaturen aufgenommenen NMR-Spektren (Abb. 1). Das Spektrum bei –17°C wird beherrscht von zwei engen Multiplets bei $\tau=4.30$ und 6.50 sowie

[*] Dipl.-Chem. H. Klein, cand. chem. W. Kursawa und Dr. W. Grimmel
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

von einem aufgespaltenen AB-System bei 6.90 und 7.55 ppm ($J_{A,B} = 17$ Hz), die den angegebenen Protonen des 3,4-Epoxytropilidens (4) zuzuordnen sind. Daneben erscheinen mit geringerer Intensität ein AB-System mit aufgespaltenem B-Teil bei $\tau = 3.95$ und 5.10 ($J_{A,B} = 7.5$ Hz) und zwei Multiplets bei 8.60 und 9.85 ppm. Diese Signale röhren von den Protonen des in geringer Menge vorliegenden valenzisomeren 4,5-Homooxepins (5) her. Bei ca. 30°C werden die Signale bereits diffus und lassen damit erkennen, daß zwischen (4) und (5) ein Gleichgewicht besteht, das im Zeitmaßstab der NMR-Spektrometrie dynamisch zu werden beginnt. Weitere Temperaturerhöhung führt zur Ausbildung von vier neuen Signalgruppen, die bei 165°C Feinstruktur erkennen lassen. Diese reversible Temperaturabhängigkeit des Spektrums ist bedingt durch die zunehmende Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung (4) \rightleftharpoons (5), die dazu führt, daß bei hoher Temperatur die Absorptionen der ineinander übergehenden Protonen als Mittelwerte registriert werden.

Die in beiden Gleichgewichtspartnern entsprechend ihrer syn- und anti-Konfiguration getrennt absorbierenden Methylenprotonen H_d können im Hochtemperaturspektrum nur äquivalent werden, wenn beide Mittelwerte aufeinander fallen. Dies ist gegeben, wenn das stärker abgeschirmte Methylenproton ($\tau = 9.85$) des Cyclopropanrings mit dem weniger abgeschirmten ($\tau = 6.90$) des Siebenrings austauscht und entsprechend die beiden anderen Methylenprotonen ineinander übergehen.

Aus den Kopplungskonstanten 3J und $^4J^{[8]}$ der Brückenkopf- und der Methylenprotonen läßt sich ableiten, daß beide Gleichgewichtspartner in der transoiden Konformation vorliegen und daß das oben genannte, durch Doppelresonanz bestätigte Austauschmuster die syn- bzw. die antiständigen Methylenprotonen von (4) und (5) miteinander verbindet. Daraus ergibt sich, in Analogie zum 3,4-Homotropilden^[9], für den Übergangszustand die cisoide Konformation.



Die Gleichgewichtskonstante $K = [(4)] / [(5)]$ lässt sich für -17 und 30°C durch Integration der NMR-Spektren zu 6.45 bzw. 4.12 bestimmen; für 165°C ergibt sie sich aus der Lage der gemittelten Signale zu 1.67. Daraus folgt für den Übergang (5) \rightarrow (4) $\Delta\Delta H_f^0 = -1.67 \pm 0.33$ kcal/mol und $\Delta S^0 = -4.4 \pm 1.0$ cal mol⁻¹ grad⁻¹. Die Freie Aktivierungsenergie der Umlagerung kann aus dem Koaleszenzspektrum grob zu $\Delta F^+ = 17$ kcal/mol abgeschätzt werden^[10].

Das bei Raumtemperatur dynamische Gleichgewicht zwischen Epoxytropiliden und Homooxepin entspricht der „fluktuierenden Struktur“ des 3,4-Homotropildens^[11] und

bestätigt am intramolekularen Fall eindrucksvoll unseren früheren Befund^[11], daß die Aktivierungsenergien für die Cope-Umlagerung cis-divinylsubstituierter Dreiringe näher als bisher angenommen zusammen liegen.

Eingegangen am 19. Mai 1973 [Z 839]

- [1] W. von E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).
- [2] G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3140 (1964); W. von E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, Jr., G. Klumpp, R. M. Rubin u. M. Saunders, Tetrahedron 23, 3943 (1967).
- [3] H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens, G. L. Grunewald u. M. A. Sherwin, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3316 (1969).
- [4] Ein Azasemibullvalen mit Iminoätherfunktion lagert sich zwischen -40 und 150°C nicht um: L. A. Paquette u. G. R. Krow, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6107 (1969). Ein entsprechendes Azabullvalen verhält sich bis 60°C wie ein substituiertes Homotropilden, bei höherer Temperatur beteiligt sich die Iminobindung beschränkt an der Umlagerung: L. A. Paquette, J. R. Malpass, G. R. Krow u. T. J. Barton, ibid. 91, 5296 (1969); P. Wegener, Tetrahedron Lett. 1967, 4985; H. Klose u. H. Günther, Chem. Ber. 102, 2230 (1969).
- [5] H. Tanida, T. Tsuji u. T. Irie, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1953 (1967).
- [6] Vgl. J. Meinwald u. Y. C. Meinwald, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2514 (1963).
- [7] E. Vogel, W. A. Böll u. H. Günther, Tetrahedron Lett. 1965, 609; E. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 385 (1967).
- [8] E. W. Garisch, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 86, 5561 (1964).
- [9] H. Günther, J. B. Pawliczek, J. Ulmen u. W. Grimme, Angew. Chem. 84, 539 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 517 (1972).
- [10] H. S. Gutowsky u. C. H. Holm, J. Chem. Phys. 25, 1228 (1956); vgl. H. Günther: NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1973, Kap. 8.
- [11] W. Grimme u. K. Seel, Angew. Chem. 85, 514 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 507 (1973).

Mehrkerne π -Cyclopentadienyl-Schwefel-Molybdän-Komplexe aus Propylensulfid und π -Cyclopentadienyl-carbonyl-molybdänhydriden^[11]

Von Wolfgang Beck, Wolfgang Danzer und Gerhard Thiel^[*]

Umsetzung von Hydridopentacarbonylmangan mit Propylensulfid führt unter Einschiebung von Schwefel in die Mn—H-Bindung zum dimeren, SH-verbrückten Komplex $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SH}]_2$ ^[2]. Auch bei weiteren Reaktionen mit Metallhydriden erweist sich das 2-Methylthiiran als einfaches Reagens zur Einführung von Schwefelatomen in Metallkomplexe unter milden Bedingungen^[3].

So ergeben $\text{HMn}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ und Propylensulfid (Molverhältnis 1:1) in Tetrahydrofuran bei 20°C schwarzglänzende, sauerstoff-empfindliche Kristalle von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Mo}_3\text{S}_4$ (1). Im Massenspektrum von (1) beobachtet man die Reihe der Ionen $(\text{C}_5\text{H}_5)_{3-n}\text{Mo}_3\text{S}_4^+$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_{3-n}\text{Mo}_3\text{S}_3^+$ ($n = 0-3$) sowie $(\text{C}_5\text{H}_5)_{3-n}\text{Mo}_3\text{S}_4^{2+}$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_{3-n}\text{Mo}_3\text{S}_3^{2+}$ ($n = 0,1$); die Stabilität der Mo_3S_3 -Einheit verdient Beachtung. Die Struktur des diamagnetischen Kations $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Mo}_3\text{S}_4^+$ ist bekannt^[4]; auch für das neutrale Molekül (1) ist ein Mo_3 -Dreiring anzunehmen, wobei nach dem MO-Modell von Dahl^[4] (1) gegenüber dem Kation einem kleineren Mo-Mo-Abstand aufweisen sollte. Setzt man jedoch $\text{HMn}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ analog mit Propylensulfid im Überschuß um, so bilden sich schwarze Kristalle des zweikernigen Komplexes $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ (2a). Ein rotes, in Methylenchlorid

[*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. W. Danzer und cand. chem. G. Thiel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1