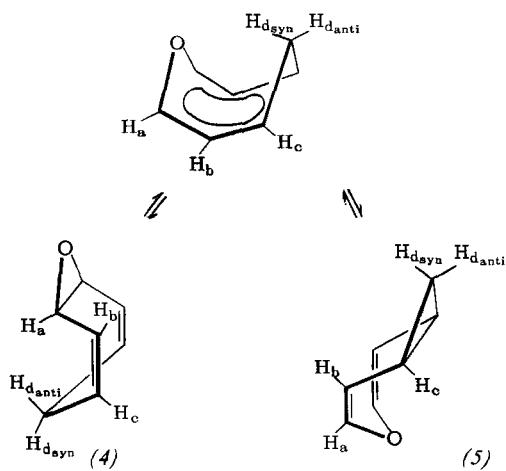


von einem aufgespaltenen AB-System bei 6.90 und 7.55 ppm ($J_{A,B} = 17$ Hz), die den angegebenen Protonen des 3,4-Epoxytropilidens (4) zuzuordnen sind. Daneben erscheinen mit geringerer Intensität ein AB-System mit aufgespaltenem B-Teil bei $\tau = 3.95$ und 5.10 ($J_{A,B} = 7.5$ Hz) und zwei Multiplets 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]

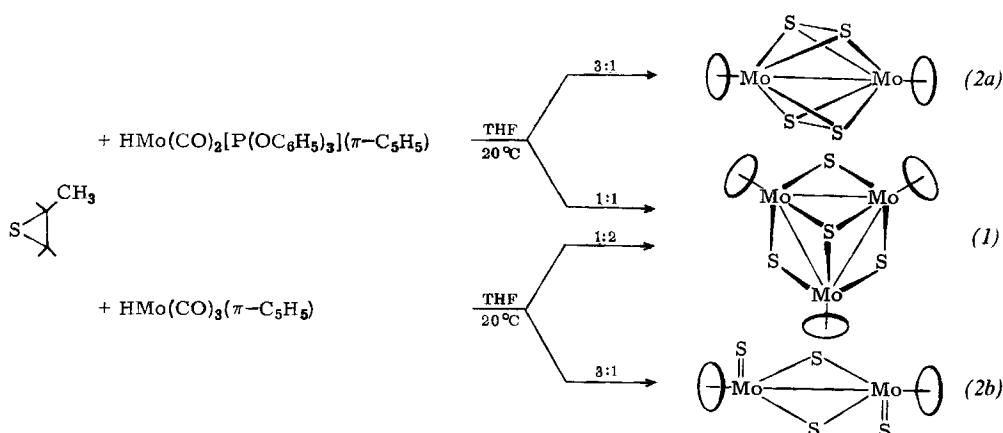
Von Wolfgang Beck, Wolfgang Danzer und Gerhard Thiel^[*]

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

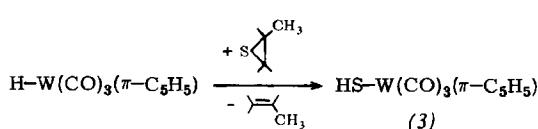
[*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. W. Danzer und cand. chem. G. Thiel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

leichter lösliches Isomer $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ (2b) entsteht hingegen aus $\text{HMn}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ und Propylensulfid. Die Massenspektren von (2a) und (2b) zeigen die Ionen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_n^+$ ($n=4-0$), $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}_2\text{S}_n^+$ ($n=3,1$), Mo_2S_n^+ ($n=4,3$) und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_2^{2+}$ ($n=4-2$). (2a) unterscheidet sich von (2b) durch das zusätzliche Auftreten einer metastabilen Massenlinie, die vom Zerfall $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_4^+ \rightarrow (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_2^+ + \text{S}_2$ herrührt, sowie vor allem durch eine zusätzliche intensive IR-Bande bei 482 cm^{-1} ($\nu\text{S-S?}$). Diese Befunde lassen für (2a) auf eine Struktur mit zwei Disulfid-Brücken schließen. Die Struktur eines isoelektronischen Komplexes $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{SCH}_3)_4\text{-Mo}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ wurde bereits von Dahl aufgeklärt^[5]. Für



(2b) erscheint eine der Oxo-Verbindung $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{O})\text{-MoS}_2\text{Mo}(\text{O})(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ ^[6] analoge Struktur plausibel.

Ohne Substitution von Kohlenmonoxid verläuft die Umsetzung von $\text{HW}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ mit Propylensulfid:



Das Produkt (3) zeigt im IR-Spektrum zwei vCO-Banden bei 2028 und 1937 cm^{-1} (in CS_2); das SH-Proton tritt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei $\tau = 12.79$ (Lösung in CS_2) auf^[7].

Eingegangen am 9. April 1973 [Z 836]

[1] 3. Mitteilung über Reaktionen von Metallkomplexen mit gespannten Heterocyclen. – 2. Mitteilung: W. Beck, R. Höfer u. A. Engelmann, Chem. Ber., im Druck.

[2] W. Beck, W. Danzer u. R. Höfer, Angew. Chem. 85, 87 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 77 (1973).

[3] Unter drastischeren Bedingungen reagiert Cyclohexensulfid mit verschiedenen Carbonylmittal-Komplexen zu schwefelhaltigen Cluster-Verbindungen: R. B. King, Inorg. Chem. 2, 326 (1963); R. A. Schunn, Ch. Fritchle Jr. u. C. T. Prewitt, ibid. 5, 892 (1966); P. M. Treichel u. G. R. Wilkes, ibid. 5, 1182 (1966).

[4] P. Vergamini, H. Vahrenkamp u. L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6327 (1971).

[5] N. G. Connelly u. L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7470 (1970). (2a) und $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{SCH}_3)_4$ sind z. B. vergleichbar mit dem Paar $(\text{OC})_3\text{FeS}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ und $(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ [L. F. Dahl u. C. H. Wei, Inorg. Chem. 2, 328 (1963); 4, 1 (1965)].

[6] D. L. Stevenson u. L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3721 (1967).

[7] Herrn Dr. H. Vahrenkamp danken wir für Diskussionsbeiträge. Die Strukturen der Verbindungen (1), (2a) und (2b) werden zur Zeit von W. P. Fehlhammer u. A. Liu röntgenographisch untersucht.

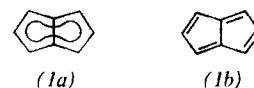
1,3,5-Tri-tert.-butyl-pentalen.

Ein stabilisiertes planares 8π -Elektronensystem^[**]

Von Klaus Hafner und Hans Ulrich Süss^[†]

Herrn Professor Fritz Kröhnke zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Frage nach dem Bindungszustand des Pentalens (1) regte in den letzten 50 Jahren^[1] zu zahlreichen experimentellen und theoretischen Studien an und war Gegenstand häufiger Kontroversen^[2]. Während für (1) zunächst „aromatische“ Eigenschaften postuliert wurden, lassen neuere quantenchemische Berechnungen für ein delokalisiertes Pentalen mit Bindungsausgleich gemäß einer D_{2h} -Struktur



(1a) eine Destabilisierung durch Resonanz um ca. 6 kcal/mol gegenüber einer Polyolefin-Struktur mit Bindungsalternanz im Sinne einer C_{2h} -Symmetrie (1b) erwarten^[3, 4].

Danach sollte sich (1) durch hohe Reaktivität und geringe thermische Stabilität auszeichnen. In Einklang damit stehen experimentelle Befunde aus jüngster Zeit: Bei Versuchen zur Synthese von (1) sowie dessen 2-Methyl-, 1,3-Dimethyl- und 1,3-Di-tert.-butyl-Derivaten konnten wir nur deren Dimerisierungsprodukte isolieren^[5]. Einige von diesen lassen sich durch Photolyse bei -196°C in die extrem thermolabilen, UV-spektroskopisch nachweisbaren Monomeren überführen^[5]. Ähnliche Beobachtungen machten de Mayo et al.^[6] bei der Darstellung des 1-Methyl-pentalens, dessen Existenz infolge seiner ungewöhnlich großen Dimerisierungstendenz bereits unterhalb -100°C ebenfalls nur UV- und IR-spektroskopisch wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Von einer NMR-spektroskopischen Untersuchung eines einfachen Pentalens waren Informationen über den Bindungszustand des durch eine zentrale σ -Bindung gestörten Cyclooctatetraens und damit eine Lösung des „Pentalen-Problems“ zu erwarten. Dazu war ein Derivat von (1) erforderlich, dessen Dimerisierung allein durch sterische Effekte erschwert wird. Diese Voraussetzung erfüllt 1,3,5-Tri-tert.-butyl-pentalen (7).

[†] Prof. Dr. K. Hafner und Dipl.-Chem. H. U. Süss

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schlossgartenstraße 2

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchung.