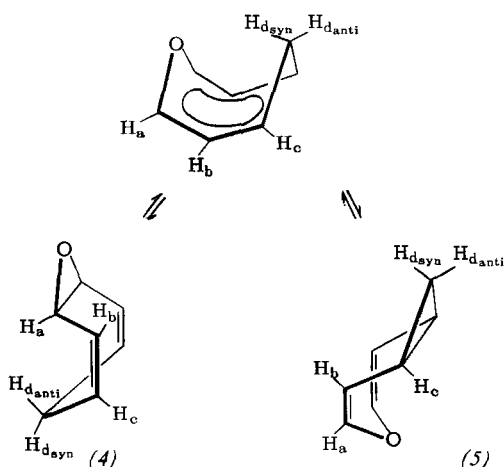


von einem aufgespaltenen AB-System bei 6.90 und 7.55 ppm ( $J_{A,B} = 17$  Hz), die den angegebenen Protonen des 3,4-Epoxytropolidens (4) zuzuordnen sind. Daneben erscheinen mit geringerer Intensität ein AB-System mit aufgespaltenem B-Teil bei  $\tau = 3.95$  und 5.10 ( $J_{A,B} = 7.5$  Hz) und zwei Multipletts bei 8.60 und 9.85 ppm. Diese Signale rühren 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  $^4J$ <sup>[8]</sup> 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 *anti*-ständigen Methylenprotonen von (4) und (5) miteinander verbindet. Daraus ergibt sich, in Analogie zum 3,4-Homotropoliden<sup>[9]</sup>, 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)  $\Delta\Delta H_i^\circ = -1.67 \pm 0.33$  kcal/mol und  $\Delta S^\circ = -4.4 \pm 1.0$  cal mol<sup>-1</sup> grad<sup>-1</sup>. Die freie Aktivierungsenergie der Umlagerung kann aus dem Koaleszenzspektrum grob zu  $\Delta F^\ddagger = 17$  kcal/mol abgeschätzt werden<sup>[10]</sup>.

Das bei Raumtemperatur dynamische Gleichgewicht zwischen Epoxytropoliden und Homooxepin entspricht der „fluktuierenden Struktur“ des 3,4-Homotropolidens<sup>[11]</sup> und

bestätigt am intramolekularen Fall eindrucksvoll unseren früheren Befund<sup>[11]</sup>, 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 Homotropiliden, 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. Garbisch, 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).

## Mehrkernige $\pi$ -Cyclopentadienyl-Schwefel-Molybdän-Komplexe aus Propylensulfid und $\pi$ -Cyclopentadienyl-carbonyl-molybdänhydriden<sup>[1]</sup>

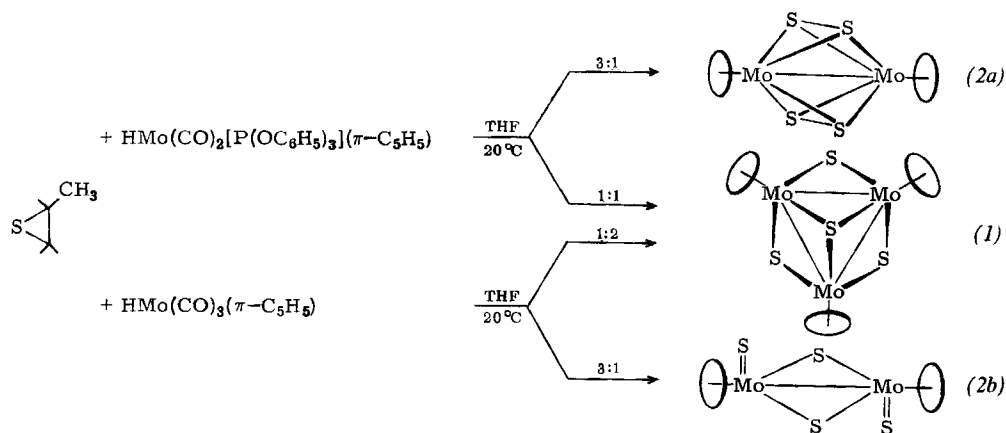
Von Wolfgang Beck, Wolfgang Danzer und Gerhard Thiel<sup>[\*]</sup>

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

So ergeben  $\text{HMo}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$  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  $\text{Mo}_3\text{S}_3$ -Einheit verdient Beachtung. Die Struktur des diamagnetischen Kations  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Mo}_3\text{S}_4^+$  ist bekannt<sup>[4]</sup>; auch für das neutrale Molekül (1) ist ein  $\text{Mo}_3$ -Dreiring anzunehmen, wobei nach dem MO-Modell von Dahl<sup>[4]</sup> (1) gegenüber dem Kation einen kleineren Mo-Mo-Abstand aufweisen sollte. Setzt man jedoch  $\text{HMo}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3](\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$  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 Methylchlorid

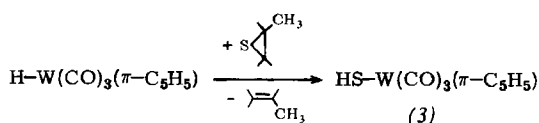
[\*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. W. Danzer und cand. chem. G. Thiel  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1

leichter lösliches Isomer  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_4$  (2b) entsteht hingegen aus  $\text{HMo}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$  und Propylensulfid. Die Massenspektren von (2a) und (2b) zeigen die Ionen  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_n^+$  ( $n=4-0$ ),  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}_2\text{S}_n^+$  ( $n=3,1$ ),  $\text{Mo}_2\text{S}_n^+$  ( $n=4,3$ ) und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_n^{2+}$  ( $n=4-2$ ). (2a) unterscheidet sich von (2b) durch das zusätzliche Auftreten einer metastabilen Masselinie, 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  $482\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{S}-\text{S}?$ ). 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<sup>[5]</sup>. Für



(2b) erscheint eine der Oxo-Verbindung  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{O})\text{MoS}_2\text{Mo}(\text{O})(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ <sup>[6]</sup> 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  $\nu\text{CO}$ -Banden bei  $2028$  und  $1937\text{ cm}^{-1}$  (in  $\text{CS}_2$ ); das SH-Proton tritt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei  $\tau = 12.79$  (Lösung in  $\text{CS}_2$ ) auf<sup>[7]</sup>.

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 Carbonylmetall-Komplexen zu schwefelhaltigen Cluster-Verbindungen: R. B. King, Inorg. Chem. 2, 326 (1963); R. A. Schunn, Ch. Fritchie 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.

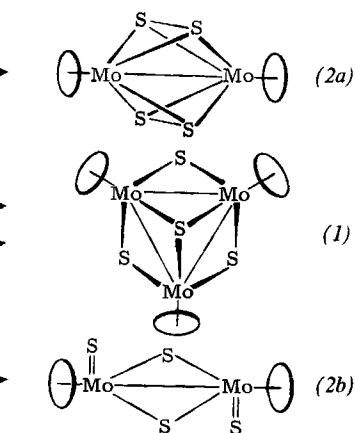
## 1,3,5-Tri-tert.-butyl-pentalen.

### Ein stabilisiertes planares $8\pi$ -Elektronensystem<sup>[\*\*]</sup>

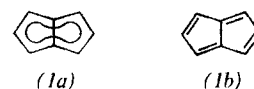
Von Klaus Hafner und Hans Ulrich Süss<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor Fritz Kröhnke zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Frage nach dem Bindungszustand des Pentalens (1) regte in den letzten 50 Jahren<sup>[1]</sup> zu zahlreichen experimentellen und theoretischen Studien an und war Gegenstand häufiger Kontroversen<sup>[2]</sup>. 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<sup>[3,4]</sup>.



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<sup>[5]</sup>. Einige von diesen lassen sich durch Photolyse bei  $-196^\circ\text{C}$  in die extrem thermolabilen, UV-spektroskopisch nachweisbaren Monomeren überführen<sup>[5]</sup>. Ähnliche Beobachtungen machten deMayo et al.<sup>[6]</sup> bei der Darstellung des 1-Methylpentalens, dessen Existenz infolge seiner ungewöhnlich großen Dimerisierungstendenz bereits unterhalb  $-100^\circ\text{C}$  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  $\sigma$ -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.