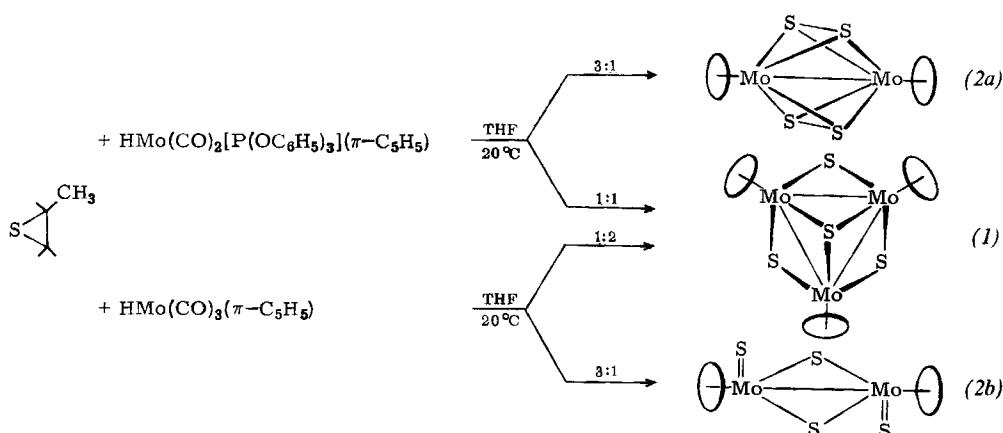
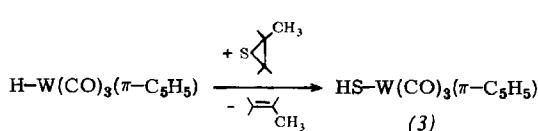


leichter lösliches Isomer $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ (2b) entsteht hingegen aus $\text{HMn}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ und Propylensulfid. Die Massenspektren von (2a) und (2b) zeigen die Ionen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{S}_n^+$ ($n=4-0$), $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}_2\text{S}_n^+$ ($n=3,1$), 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.

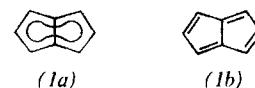
1,3,5-Tri-tert.-butyl-pentalen.

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 Polylefin-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.

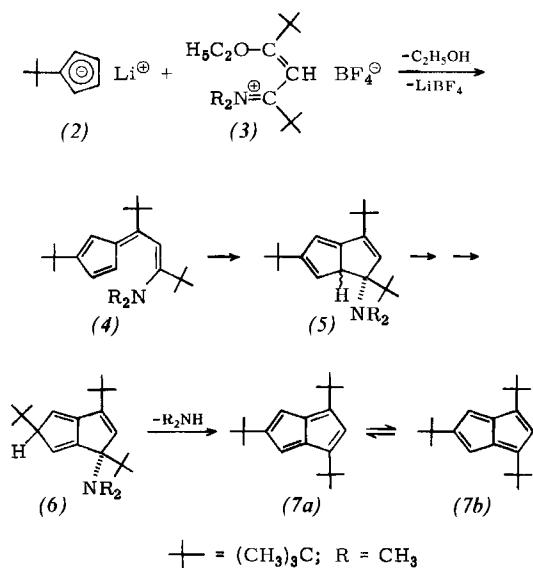
Von einer NMR-spektroskopischen Untersuchung eines einfachen Pentalens waren Informationen über den Bindungszustand des durch eine zentrale σ -Bindung gestörten Cyclooctatetraens und damit eine Lösung des „Pentalen-Problems“ zu erwarten. Dazu war ein Derivat von (1) erforderlich, dessen Dimerisierung 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.

Die Synthese von (7) gelingt leicht durch Umsetzung des Lithium-tert.-butyl-cyclopentadienids (2) mit dem Ketimoniumsalz (3)^[7] in Äther/Methylenchlorid (2:1) bei 0°C (15 h). Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei 0°C rasch aufgearbeitet und das Produktgemisch an Al₂O₃ (Aktivitätsstufe 3, basisch) bei -75°C mit n-Pentan chromatographiert. (7) läßt sich dabei in ca. 10-proz. Aus-



beute^[9] als tiefblaue, bei 59°C schmelzende Kristalle (Schuppen) isolieren (Tieftemperatur-MS (bei -100°C): M⁺ = 270^[10]). Bei Raumtemperatur und unter Luftauschluß ist (7) in Substanz wenige Stunden beständig, während es in n-Hexan-Lösungen geringer Konzentration unter N₂ mehrere Tage stabil ist. Die Bildung von Dimeren konnte bisher nicht beobachtet werden.

In Analogie zur Darstellung des 2-Methyl- und 1,3-Dimethyl-pentalens^[5] dürften (2) und (3) zunächst das Fulven (4) liefern, das eine elektrocyclische Reaktion zu (5) ein geht. Durch anschließende doppelte 1,5-H-Verschiebung resultiert daraus das 1,5-Dihydropentalen (6), das unter 1,4-Eliminierung von Dimethylamin (7) ergibt.

Das UV-Spektrum von (7) [(in n-Hexan bei 20°C): λ_{max} = 211 (log ε = 4.27), 280 (3.34), 333 (3.50) und 598 nm (1.81)] steht in guter Übereinstimmung mit den für die Lichtabsorption von (1) berechneten Werten^[4] und ist sowohl denen der ein- und zweifach methylierten Pentalene^[5, 6] als auch denen des Hexaphenyl-pentalens^[11], 1,3-Bis(dimethylamino)pentalens^[12] und 1,4-Diamino-2,5-dicyan-3,6-dimethyl-pentalens^[13] ähnlich.

Die Pentalen-Struktur (7) wird durch die NMR-Spektren bewiesen, die zugleich Hinweise auf die Bindungsverhältnisse des 8π-Elektronensystems liefern. Das 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum von (7) (Abb. 1a) zeigt für die drei Ringprotonen zwei Singulets im Intensitätsverhältnis 2:1, während die Absorptionen der tert.-Butyl-Protonen zu einem Signal zusammenfallen. Das ¹³C-NMR-Spektrum von (7) (Abb. 1b)^[14] weist für das Ringsystem fünf Signale in dem für sp²-C-Atome typischen Bereich auf. Die Zuordnung ergibt sich aus dem Off-Resonanzspektrum, dem bekannten Einfluß von tert.-Butylgruppen auf benachbarte sp²-C-Atome sowie den relativen Intensitäten der Signale von C-1/C-3, C-5, C-3a/C-6a einerseits und der von C-2, C-4/C-6 andererseits. Im Gegensatz zum 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum sind im ¹³C-NMR-Spektrum die unterschiedlichen tert.-Butylgruppen zu erkennen.

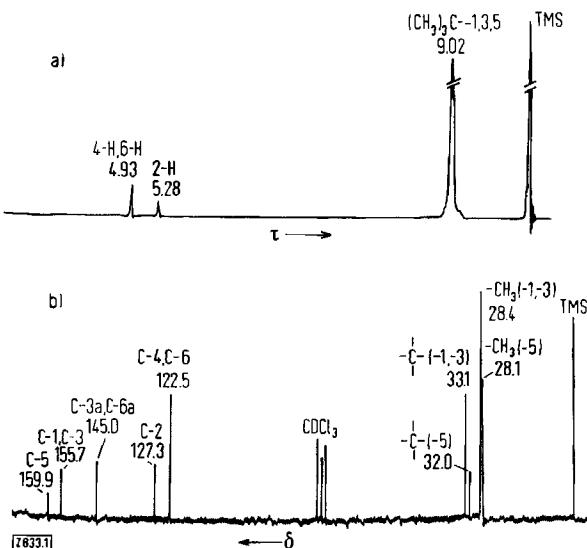


Abb. 1. a) 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum von (7) in CCl₄ bei -27°C mit TMS als internem Standard. b) ¹H-breitbandenkoppeltes ¹³C-NMR-Spektrum von (7) in CDCl₃ bei -50°C mit TMS als internem Standard.

Die Ringprotonensignale von (7) sind gegenüber denen des Heptalens (τ = 4.2 und 4.9)^[15], des Cyclooctatetraens (τ = 4.31)^[16] sowie besonders des Fulvens (τ = 3.9)^[17] und 1,2-Dihydro-pentalens (τ = 3.29–4.18)^[18] nach höherem Feld verschoben. Gleichermaßen lehrt ein Vergleich mit den Signalen der externen Protonen des [16]Annulens (τ = 4.67)^[19] und des 1,7-Methano[12]annulens (τ = 4.2–4.6)^[20], die beide einen paramagnetischen Ringstrom aufweisen.

Danach dürfte auch bei (7) ein paramagnetischer Ringstrom wirksam sein und diese Verbindung „antiaromatischen“ Charakter besitzen. Die Existenz von nur fünf Signalen im ¹³C-NMR-Spektrum für die acht Ring-C-Atome von (7) weist darauf hin, daß dieses nicht als fixiertes Doppelbindungssystem gemäß einer der Kekulé-Strukturen (7a) und (7b) vorliegt. Ob jedoch das π-Elektronensystem von (7) im Sinne von (1a) delokalisiert ist oder es sich um ein zwischen den Kekulé-Strukturen (7a) und (7b) rasch oszillierendes System handelt, kann noch nicht entschieden werden.

Eingegangen am 9. Mai 1973 [Z 833]

- [1] J. W. Armit u. R. V. Robinson, J. Chem. Soc. 121, 827 (1922); 127, 1604 (1925).
- [2] D. P. Craig in D. Ginsburg: Non-Benzoid Aromatic Compounds. Interscience, New York 1959, S. 1; E. D. Bergmann, ibid. S. 141; H. C. Longuet-Higgins in: Theoretical Organic Chemistry; Kekulé Symposium. Butterworths, London 1959; M. J. S. Dewar, Chem. Soc. Spec. Publ. 21, 177 (1967).
- [3] M. J. S. Dewar u. C. de Llano, J. Amer. Chem. Soc. 91, 789 (1969); G. Binsch in E. D. Bergmann u. B. Pullmann: Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity. Proceedings of the 3. Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry, Israel Academy of Science and Humanities, 1971, S. 25; B. A. Hess u. L. J. Schaad, J. Amer. Chem. Soc. 93, 305 (1971).
- [4] N. C. Baird u. R. M. West, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3072 (1971); T. Nakajima, Fortschr. Chem. Forsch. 32, 1 (1972); H. J. Lindner, unveröffentlicht. Wir danken Prof. Lindner für wertvolle Diskussionen.
- [5] K. Hafner, Pure Appl. Chem. Suppl. 2, 1 (1971); K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke u. R. Kaiser, Angew. Chem. 85, 362 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 337 (1973); H. U. Süss, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1973.
- [6] R. Bloch, R. A. Martí u. P. de Mayo, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3071 (1971); Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 2031.
- [7] (3) wird durch Umsetzung von 5-Dimethylamino-2,2,6,6-tetramethyl-4-hepten-3-on [8] mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat in siegendem CH₂Cl₂ (3h) dargestellt.

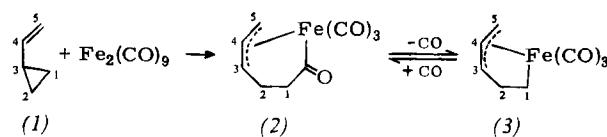
- [8] H. Weingarten u. M. G. Miles, J. Org. Chem. 33, 1506 (1968).
 [9] Die Reaktionsbedingungen wurden noch nicht optimiert.
 [10] Wir danken Dr. G. Schaden für die Aufnahme des Tieftemperatur-Massenspektrums.
 [11] E. LeGoff, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3975 (1962).
 [12] K. Hafner, K. F. Bangert u. V. Orfanos, Angew. Chem. 79, 414 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 451 (1967); K. Hafner, Pure Appl. Chem. 28, 153 (1971).
 [13] K. Hartke u. R. Matusch, Angew. Chem. 84, 61 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 50 (1972).
 [14] Dr. S. Braun danken wir für die Aufnahme und Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren.
 [15] H. J. Dauben, Jr. u. D. J. Bertelli, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4659 (1961).
 [16] J. S. Waugh u. R. W. Fessenden, J. Amer. Chem. Soc. 79, 846 (1957).
 [17] E. Sturm u. K. Hafner, Angew. Chem. 76, 862 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 749 (1964); D. Meuche, M. Neuenschwander, H. Schaltegger u. H. U. Schlunegger, Helv. Chim. Acta 47, 1211 (1964).
 [18] R. Kaiser u. K. Hafner, Angew. Chem. 82, 877 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 892 (1970).
 [19] G. Schröder u. J. F. M. Oth, Tetrahedron Lett. 1966, 4083; J. F. M. Oth u. J.-M. Giles, ibid. 1968, 6259.
 [20] H. Günther, H. Schmückler, H. Königshofen, K. Recker u. E. Vogel, Angew. Chem. 85, 261 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 243 (1973).

Metall-katalysierte [4+2]-Cycloaddition einer Vinylcyclopropan-Gruppe an einen Cyclopropan-Ring.

Synthese eines Bishomobenzol-Fe(CO)₃-Derivats und dessen entartete Valenzisomerisierung^[1]

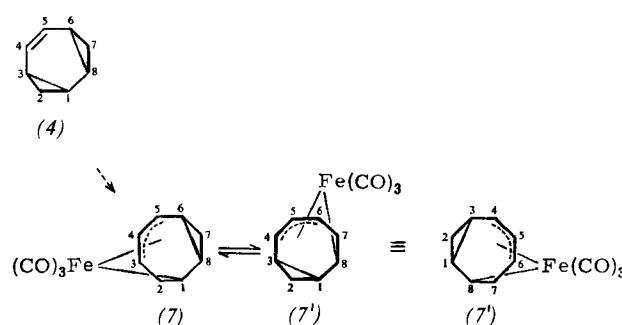
Von Rudolf Aumann^[*]

Bei der Cycloaddition von Vinylcyclopropan-Gruppen (1) an Eisen-Carbonylkohlenstoff-Bindungen entstehen Fe-Heterocyclen (2), die in reversibler Reaktion zu 1,3,4,5- η -Pentadienyl-Fe(CO)₃-Verbindungen (3) und Kohlenmonoxid zerfallen^[2, 3].



Systeme (3) sind potentielle Zwischenstufen bisher unbekannter metall-katalysierter [4+2]-Cycloadditionen von Vinylcyclopropan-Systemen an ungesättigte C—C-Bindungen.

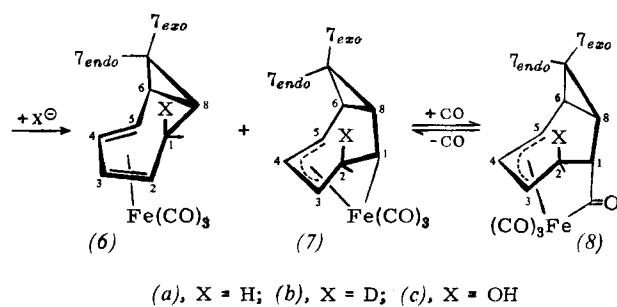
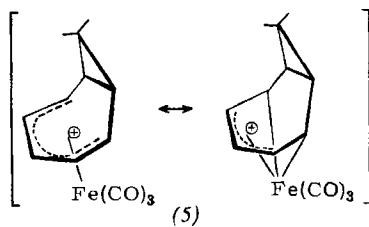
Ich synthetisierte eine Modellverbindung (7), an der eine intramolekulare Addition der C⁶—C⁸-Bindung des Cyclo-



[*] Priv.-Doz. Dr. R. Aumann
Organisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

propan-Rings an die 1,3,4,5- η -Fe(CO)₃-Einheit sich durch eine entartete Valenzisomerisierung (7) \rightleftharpoons (7') zu erkennen geben sollte.

Da sich *cis,cis*-Bishomobenzol (4) wegen seiner thermischen Instabilität zur Synthese von (7) nicht eignet, wurde (7) auf einem neuen Reaktionsweg^[5] durch kinetisch kontrollierte Addition von H[—] an die aus Cyclooctatetraen-Fe(CO)₃ leicht zugängliche Verbindung (5)^[4a] hergestellt.



(a), X = H; (b), X = D; (c), X = OH

(7a) entsteht so mit 18% Ausbeute neben den bereits bekannten Verbindungen (6a)^[4a] und (6c)^[4b] (Gesamtausbeute 90%) durch Umsetzung von (5) mit einer 3-proz. Lösung von NaBH₄ in Eiswasser. (7a) bildet mit Kohlenmonoxid ein Addukt (8a) ($F_p = 86\text{--}87^\circ\text{C}$, Zers.), das durch fraktionierende Kristallisation aus Pentan bei -60°C abgetrennt und im Vakuum (5 Torr; 40°C) wieder zu (7a) zersetzt werden kann^[2a].

Eine entartete Valenzisomerisierung (7) \rightleftharpoons (7') ließ sich in der Tat nachweisen. Sie erfolgt formal unter Wanderung des Cyclopropan-Rings von der Position 6, 7, 8 nach 1, 2, 3 und gleichzeitiger Verschiebung der π -Allyl-Eisen-Bindung von 3, 4, 5 nach 4, 5, 6 sowie der σ -Kohlenstoff-Eisen-Bindung von 1 nach 8. Die Umlagerung ist durch Deuterium-Markierung an C² erkennbar^[6]. Da sich jedoch in einer Lösung von (7b) bei Raumtemperatur rasch ein 1:1-Gleichgewicht (7b) \rightleftharpoons (7b') einstellt, wurde die Untersuchung an der verglichen mit (7b) kinetisch stabileren, reiner isolierbaren Verbindung (8b) durchgeführt, die durch das Gleichgewicht^[2] (7b) + CO \rightleftharpoons (8b) mit (7b) verbunden ist.

Im ¹H-NMR-Spektrum von (8b) (Abb. 1) beobachtet man bei 40°C eine langsame Intensitätsabnahme des Resonanzsignals H^{7 endo}, während in gleichem Maße das Restprotiensignal von H^{2 pseudoaxial} bei gleichbleibender Intensität der übrigen Signale zunimmt. Der Gleichgewichtszustand wird in Benzol bei 40°C nach ca. 25 min erreicht.

Der Versuch, an (7a) den Austausch der magnetischen Umgebungen der Protonen 4 \leftrightarrow 5, 3 \leftrightarrow 6, 2 \leftrightarrow 7, 1 \leftrightarrow 8 mit Hilfe der Doppelresonanz-Relaxations-Methode^[7] nachzuweisen, scheiterte, da bei der hierfür erforderlichen Meßtemperatur (7a) zu 1,3,5-Cyclooctatrien-Fe(CO)₃^[8] isomerisiert^[9].

Aufgrund der Produktanalyse ist anzunehmen, daß die Addition der C⁶—C⁸-Bindung an die 1,3,4,5- η -Fe(CO)₃-Einheit in (7) unter Retention an allen daran beteiligten