

Die praktisch ausschließliche *ortho*-Umlagerung stützt ebenfalls die Annahme der thermodynamischen Kontrolle, da bei *o*- im Gegensatz zu *p*-Hydroxyaryl-ketonen eine intramolekulare Wasserstoffbrücken-Stabilisierung anzunehmen ist.

Eingegangen am 24. Juli 1973 [Z 882]

Nachweis von freiem Cyclobutadien bei der Oxidation eines Cyclobutadien-tricarbonylisen-Komplexes

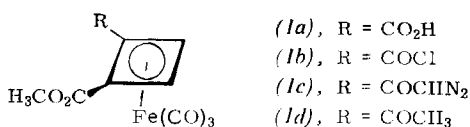
Von E. K. G. Schmidt^[*]

Herrn Professor Karl Winnacker zum 70. Geburtstag gewidmet

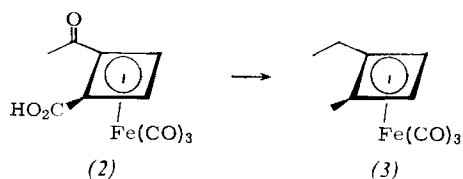
Neuere Arbeiten haben gezeigt, daß unsubstituiertes Cyclobutadien nur unter extremen Bedingungen (z. B. Edelgasmatrix bei 8°K) eine endliche Lebensdauer hat^[1]. Dagegen wurde das Molekül bei einer Reihe von Reaktionen als Intermediärprodukt postuliert^[2a], dem noch bei Raumtemperatur eine erstaunliche Selektionsfähigkeit bei Cycloaditionen zukommen soll^[2b].

Wir haben geprüft, ob bei der oxidativen Darstellung aus dem Tricarbonylisen-Komplex^[3] tatsächlich freies Cyclobutadien auftritt, oder ob ein noch komplexiertes Molekül die beobachteten Additionen an Olefine eingeht. – Frühere Versuche hatten nicht zu eindeutigen Ergebnissen geführt^[4]. Wenn die Reaktion eines optisch aktiven Cyclobutadien-Komplexes über freies Cyclobutadien führt, sind racemische, anderenfalls optisch aktive Produkte zu erwarten.

Als Modellverbindung haben wir optisch aktives 1-Äthyl-2-methylcyclobutadien-tricarbonylisen (3) auf folgendem Wege synthetisiert: Reaktion des Halbesters (1a)^[5] mit Oxalylchlorid/Pyridin führte zu (1b), das mit Diazomethan zum Diazoketon (1c) reagierte. Umsetzung von (1c) mit HJ in Essigsäure lieferte (1d) in insgesamt 72-proz.



Ausbeute^[6]. (1d) wurde zur Säure (2) verseift, die mit B₂H₆/BF₃ in THF in 95-proz. Ausbeute zu racemischem (3) reduziert werden konnte^[7].

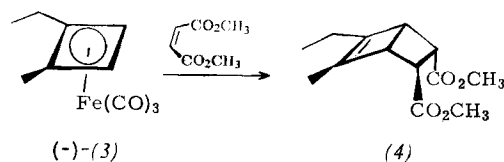


Durch Racematspaltung mit Chinin wurde optisch aktives (-)-(2), $[\alpha]_{578}^{24} = -102^\circ$ (Äthanol), zugänglich. Veresterung mit Diazomethan lieferte (-)-(1d), $[\alpha]_{578}^{24} = -280^\circ$ (Benzol), dessen optische Reinheit (>99%) ¹H-NMR-spektroskopisch mit Hilfe eines chiralen Europium-Komplexes^[8] bestimmt wurde. Durch Reduktion von (-)-(2) wurde

[*] Dr. E. K. G. Schmidt
 Abteilung für Chemie der Universität
 4630 Bochum, Postfach 2148

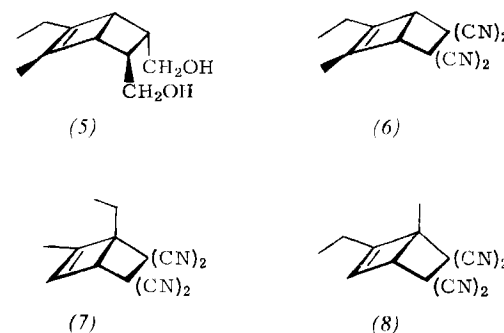
(-)-(3), $[\alpha]_{578}^{24} = -20.5^\circ$ (CCl₄), erhalten, dessen optische Reinheit gleich hoch sein sollte^[9].

Bei der Oxidation von (-)-(3) bei 0°C in Methanol mit Cer(IV)-ammoniumnitrat in Gegenwart von Maleinsäuredimethylester (37-facher Überschuß) wurde als einziges Addukt der Diester (4) gefunden (40%)^[10]. Eine 40-proz.



benzolische Lösung des Adduktes in einer 10-cm-Küvette zeigte innerhalb der Meßgenauigkeit des Polarimeters ($\pm 0.003^\circ$) bei 578 und bei 435nm keine Drehung. Die Vermutung, daß (4) in racemischer Form vorlag, konnte überzeugend bestätigt werden: Im ¹H-NMR-Spektrum war durch Zugabe des Verschiebungsreagens^[8] eine Aufspaltung enantiotoper Signale (Estermethyl-, allylische Methyl- und Äthylgruppe) im Verhältnis 1 : 1 (Meßgenauigkeit $\pm 7\%$) zu beobachten.

Bei oxidativem Abbau von (-)-(3) in Gegenwart des reaktiveren Dienophils Maleinsäureanhydrid (doppelte Menge) bildete sich wiederum nur ein Addukt, das mit LiAlH₄ zum Diol (5) reduziert wurde [40% bezogen auf (-)-(3)]^[10]. Nach den schon auf (4) angewandten Kriterien war auch dieser Alkohol racemisch. Selbst mit dem hochreaktiven Dienophil Tetracyanäthylen erhielten wir die optisch inaktiven Addukte (6), (7) und (8) [50% bezogen auf (-)-(3)], unter denen das Bicyclohexen (6), das beide Alkylgruppen an der Doppelbindung trägt, bevorzugt gebildet wurde^[11]. Die mit den weniger reaktiven Dienophilen beobachtete Regiospezifität der Diels-Alder-Reaktion geht also hier verloren^[12].



Die Bildung racemischer Addukte aus dem optisch reinen Tricarbonylisen-Komplex beweist das Auftreten von freiem Cyclobutadien. Während der Anlagerung des Dienophils sind mögliche restliche Bindungen des Cyclobutadiens zum Eisen oder zum Lösungsmittel offenbar zu schwach, um die ursprünglich chirale Umgebung des Komplexes aufrechtzuerhalten.

Eingegangen am 25. Juni 1973 [Z 875]

[1] O. L. Chapman, D. DeLaCruz, R. Roth u. J. Pacansky, J. Amer. Chem. Soc. 95, 1337 (1973); O. L. Chapman, C. L. McIntosh u. J. Pacansky, ibid. 95, 616 (1973); A. Krantz, C. Y. Lin u. M. D. Newton, ibid. 95, 2744 (1973), und dort zit. Lit.; S. Masamune, M. Suda, H. Ona u. L. M. Leichter, J. C. S. Chem. Commun. 1972, 1268.

[2] a) J. Font, S. C. Barton u. O. P. Strausz, Chem. Commun. 1970, 499; R. Criegee u. R. Huber, Chem. Ber. 103, 1862 (1970); M. F. Semmelhack u. R. J. DeFranco, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8838 (1972); b) L. Watts, J. D. Fitzpatrick u. R. Pettit, ibid. 88, 623 (1966); E. K. G. Schmidt, L. Brener u. R. Pettit, ibid. 92, 3240 (1970), und dort zit. Lit.

[3] R. Pettit, *Pure Appl. Chem.* 17, 253 (1968); E. E. Nunn u. R. Warren, *J. C. S. Chem. Commun.* 1972, 818; E. Vedejs, *ibid.* 1971, 536; L. A. Paquette u. J. F. Kelly, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4509.

[4] W. J. R. Tyerman, M. Kato, P. Kebarle, S. Masamune, O. P. Strausz u. H. E. Gunning, *Chem. Commun.* 1967, 497; L. Watts, J. D. Fitzpatrick u. R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 3253 (1965).

[5] B. W. Roberts, A. Wissner u. R. A. Rimermann, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 6208 (1969).

[6] Neue Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, Massenspektrum, ¹H-NMR-, UV- und IR-Spektrum eindeutig charakterisiert.

[7] Gelbe Flüssigkeit: $K_p = 86^\circ\text{C}/7\text{Torr}$; IR (CCl₄): 2970 s, 2039 sst, 1966 sst, 617 st, 590 cm⁻¹ st; ¹H-NMR (C₆D₆): Ringprotonen $\delta = 3.62$ ppm (s, 1H), 3.58 (s, 1H); Methylgruppe 1.48 (s, 3H); Äthylgruppe 1.82(q, 2H), 0.87(t, 3H, $J \approx 7.3\text{ Hz}$). Typisch für Cyclobutadien-tricarbonyl-eisen-Komplexe sind das Fehlen einer Kopplung zwischen den Ringprotonen und die diastereotopie Aufspaltung der Signale der Äthylgruppe [vgl. H. A. Brune, H. P. Wolff u. H. Hüther, *Tetrahedron* 27, 3949 (1971)]. Das Massenspektrum zeigte neben dem Molekülion ($m/e = 234$) den sukzessiven Verlust von drei CO-Gruppen.

[8] Tris[3-(heptafluor-1-oxo-butyliden)-(+)campherato]-europium(III): Willow Brook Laboratories, Inc.; Übersicht: H. L. Goering, J. N. Eikenberry u. G. S. Koerner, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 5913 (1971).

[9] (-)-(3) ist thermisch sehr stabil: eine Probe wurde nach Erhitzen in Benzol (50 h, 200 °C) unverändert zurückgewonnen. Vgl. R. H. Grubbs u. R. A. Grey, *J. C. S. Chem. Commun.* 1973, 76.

[10] Versuche mit Eu-Verschiebungsreagentien sprechen für die endo-Konfiguration. Die Richtigkeit dieser Zuordnung ist für unsere Untersuchung ohne Bedeutung.

[11] (6) und (7) sind in reiner Form isoliert worden, (8) bisher nur im Gemisch mit (7).

[12] Auch 1,2-Diphenylcyclobutadien ergab mit wenig aktiven Dienophilen nur ein Addukt, mit TCNE aber zwei Addukte: P. Reeves, T. Devon u. R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 5890 (1969).

Direkte Beobachtung des Dissoziationsgleichgewichtes bei Tropyliumsalzen^[**]

Von Horst Kessler und Axel Walter^[*]

Herrn Professor Karl Winnacker zum 70. Geburtstag gewidmet

Mechanistische Studien der S_N1-Reaktion haben gezeigt, daß die Dissoziation zu „freien“ Carbenium-Ionen über

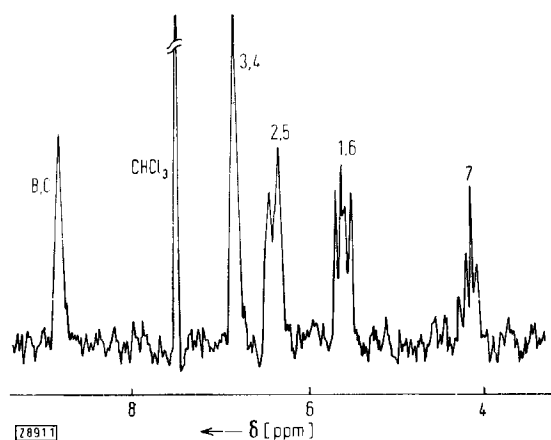


Abb. 1. 90 MHz-¹H-NMR-Spektrum von Tropylium-isothiocyanat in CD₃CN/CDCl₃ (3:1) bei -40 °C. B, C: Form B und C von (1); Zahlen: H-Atome in A.

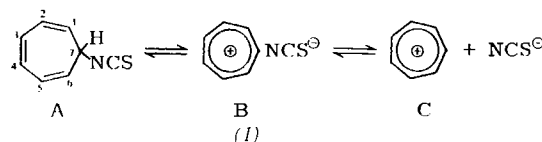
ein inneres Ionenpaar und durch Lösungsmittel getrennte Ionenpaare verläuft und daß eine stationäre Konzentration

[*] Prof. Dr. H. Kessler und Dipl.-Chem. A. Walter
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt (Main), Sandhofstraße 2

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

von Kationen existiert^[1]. Die Definition von Zwischenstufen ist nur dann sinnvoll, wenn sie durch Energiebarrieren voneinander getrennt sind^[2]. Ionen-(paare) und homöopolare Moleküle sollten NMR-spektroskopisch nebeneinander nachweisbar sein, wenn die Zeit-Skala der Nachweismethode^[3] die Erfäßbarkeit gestattet und die freien Enthalpien vergleichbare Größenordnung besitzen. Bisher sind unseres Wissens dissoziierbare Verbindungen entweder in homöopolarer Form oder in dissoziierter Form nachgewiesen worden.

Wir fanden ein Tropyliumsalz, das in Lösung nebeneinander dissoziiert und undissoziiert vorliegt und dessen Formen durch eine relativ hohe Energiebarriere getrennt sind. Im NMR-Spektrum von Cycloheptatrienyl-isothiocyanat (1)^[4] in CDCl₃ oder Äther sieht man bei -40 °C ein für 7-substituierte Cycloheptatriene übliches Spektrum [$\delta = 6.8$ (t, 3-H, 4-H), 6.4 (m, 2-H, 5-H), 5.6 (dd, 1-H, 6-H), 4.1 (t, 7-H, $J = 5\text{ Hz}$)], das sich beim Erwärmen auf ca. +20 °C reversibel verbreitert und durch Koaleszenz aller Signale eine Verschiebung der NCS-Gruppe um den gesamten siebengliedrigen Ring anzeigt^[5]. In Acetonitril löst sich (1) als Tropylium-isothiocyanat (Singulett bei $\delta = 9.2$). Überraschend beobachtet man in CD₃CN/CDCl₃ (1:3) bei -40 °C beide Formen nebeneinander (Abb. 1).



Das Gleichgewicht zwischen der ionisierten Form (B, C) und der nichtionisierten Form (A) wurde durch Einstrahlung der Tropyliumfrequenz bei -15 °C bewiesen, wodurch die Sättigung des gesamten Cycloheptatrienspektrums erzielt wurde^[7].

Das Intensitätsverhältnis von A:(B,C) läßt sich durch Zusatz von Tropylium-tetrafluoroborat oder durch die Zusammensetzung des Lösungsmittels, nicht jedoch durch Konzentrationsveränderung im Solvensgemisch beeinflussen. Das Tropyliumsalz sollte daher in diesem Lösungsmittelgemisch überwiegend als Ionenpaar B vorliegen. Die Lage des Tropyliumsignals verschiebt sich ausgehend von reinem Acetonitril mit steigendem Chloroformgehalt des Lösungsmittels nach hohem Feld und zeigt somit die zunehmende Paarung der Ionen an. Das ergibt auch die Kinetik. Die Verbreiterung des Tropyliumsignals im Solvensgemisch ist unabhängig von der Konzentration (Reaktion 1. Ordnung; $\Delta G_{2,4,3}^\ddagger = 12\text{ kcal/mol}$ ^[8]). Die Barriere liegt demnach zwischen dem Ionenpaar B und dem Cycloheptatrien A. Eine mögliche Ursache für deren Größe könnte im aromatischen Tropyliumsystem begründet liegen, das bei Annäherung des Anions deformiert werden muß^[10].

Tropyliumhalogenide konnten in unpolaren Lösungsmitteln nicht in NMR-spektroskopisch meßbaren Konzentrationen gelöst werden; in Acetonitril ließ sich nur die dissoziierte Form nachweisen. Umgekehrt liegt 7-Cyanocycloheptatrien völlig undissoziiert vor und zeigt keine Verschiebung der Cyanidgruppe. Gleichgewichte zwischen Ionen und 7-substituiertem Cycloheptatrien beobachteten wir dagegen ebenso wie beim Isothiocyanat bei den Anionen N₃⁻, ONO⁻, NCO⁻^[1,2]. Die letztgenannten Anionen nehmen daher eine Zwischenstellung ein und gestatten das Studium der Ionen-Rekombinationen^[1,3] zum Verständnis des S_N1-Mechanismus. Die Verschiebung dieser Anionen um den Cycloheptatrienring kann daher durch Ionisierung