

3-tert.-Butyl-2,2-dimethyl-3-heneicosanols<sup>[2]</sup> einsetzt und strengsten Feuchtigkeitsausschluß einhält. (3c) bildet farblose, extrem hygroskopische Kristalle, die aus wenig n-Hexan bei -78°C umkristallisiert werden können.

Elementaranalyse und hochaufgelöstes Massenspektrum gaben die erwartete Summenformel. IR- und NMR-Spektren sowie die Reaktion mit Methanol beweisen die Struktur (3c): IR (CCl<sub>4</sub>): Kein NH, kein OH; 1266, 1198 cm<sup>-1</sup> (tBu, P=O); <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>8</sub>]-Toluol): δ = 1.21 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-P</sub> = 0.4 Hz, 2 tBu); 1.23 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 17.9 Hz, tBu). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist temperaturabhängig und zeigt beim Abkühlen Verbreiterung und Aufspaltung des N-tert.-Butyl-Dubletts: T<sub>c</sub> = -38°C, Δν (-73°C) = 27.3 Hz. Eine Bestimmung der beiden Fernkopplungskonstanten bei tiefer Temperatur mißlang wegen der Viskositätsverbreiterung der Signale. Die niedrige Inversionsbarriere<sup>[5]</sup> (ΔG<sup>‡</sup> = 11.7 kcal·mol<sup>-1</sup>) läßt sich sicher zum Teil auf die sterische Wechselwirkung der cis-tert.-Butylgruppen im Grundzustand zurückführen. <sup>31</sup>P-NMR (40.5 MHz, [D<sub>8</sub>]-Toluol): δ<sub>P</sub> = -2.35 ppm<sup>[6]</sup>. Die im Vergleich zu (1c) [δ<sub>P</sub> = -32.62 ppm (CDCl<sub>3</sub>)] und (2c) [δ<sub>P</sub> = -40.10 ppm (CDCl<sub>3</sub>)] beobachtete Hochfeldverschiebung des <sup>31</sup>P-NMR-Signals von (3c) weist auf die besonderen Bindungsverhältnisse im Dreiring hin<sup>[7]</sup>.

Eine weitere Stütze für die Struktur (3c) ist die momentan verlaufende Reaktion mit Methanol, bei der quantitativ das bereits unmittelbar aus (2c) erhaltene (4c), R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, entsteht. (3c) ist in Benzol nach 20 h bei 90°C noch unverändert. Erst bei 140°C beginnt die unübersichtliche Zersetzung, bei der u.a. 2-Methylpropen auftritt. Das einem cheletropen Zerfall entsprechende Fragment C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OP konnte im hochaufgelösten Massenspektrum nicht gefunden werden.

#### 1,2,3-Tri-tert.-butyl-diazaphosphiridin-3-oxid (3c)

0.2 mol tert.-Butylphosphonsäuredichlorid wurden mit 1.3 mol tert.-Butylamin in 135 ml Acetonitril 24 h auf 150°C erhitzt. Ausb. 97% (1c) vom Fp = 181–182°C (aus Ligroin). 0.1 mol (1c) und 0.12 mol tert.-Butylhypochlorit wurden in CCl<sub>4</sub> bei 0–20°C zu (2c) umgesetzt; Fp = 110–111°C, 95% Ausbeute. Unter Argon gab man unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß zu 10 mmol (2c) in 100 ml THF bei -30°C eine gekühlte Lösung von 10.5 mmol Kalium-3-tert.-butyl-2,2-dimethyl-3-heneicosanolat in 25 ml THF und ließ in 2 h auf -5°C erwärmen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei 10<sup>-3</sup> Torr wurde der Rückstand bei 35°C/6·10<sup>-6</sup> Torr an einen auf -30°C gekühlten Finger sublimiert; Ausbeute nach erneuter Sublimation 1.46 g (59%) (3c), farblose Kristalle vom Fp = 63.5–65°C.

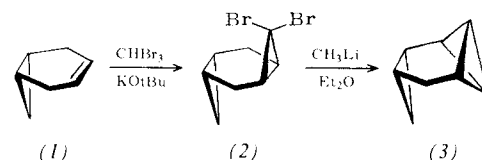
Eingegangen am 27. März 1975 [Z 229]

- [1] a) K.-D. Gundermann u. A. Garning, Chem. Ber. 102, 3023 (1969); E. W. Koos, J. P. Vander Kooi, E. E. Green u. J. K. Stille, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 1085; b) Anmerkung bei der Korrektur (30. Mai 1975): Kürzlich wurden ein λ<sup>5</sup>-Phosphiran und ein 1,2λ<sup>5</sup>-Azaphosphiridin erhalten: E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 87, 355 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 363 (1975); c) P. Burus, G. Capozzi u. P. Haake, Tetrahedron Lett. 1972, 925; D. B. Denney u. L. S. Shih, J. Amer. Chem. Soc. 96, 317 (1974).
- [2] Die Base wurde für diesen Zweck maßgeschneidert. Der Alkohol wurde aus 2,2,4,4-Tetramethylpentanon dargestellt [3] (Ausb. 74%, Kp = 125–142°C/8·10<sup>-6</sup> Torr, Fp = 34–35°C, aus Hexan) und mit KH in THF [4] umgesetzt.
- [3] P. J. Pearce, D. H. Richards u. N. F. Scilly, J. C. S. Perkin I 1972, 1655.
- [4] C. A. Brown, J. Org. Chem. 39, 3913 (1974).
- [5] J. M. Lehn, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 311 (1970); J. B. Lambert, Top. Stereochem. 6, 19 (1971).
- [6] δ<sub>P</sub> < 0 bedeutet niedrigere Feldstärke relativ zu externer 85proz. Phosphorsäure.
- [7] S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyzer, D. G. Rowsell u. R. Tang, Tetrahedron 25, 1097 (1969).

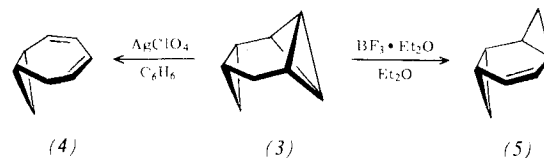
## Einfache Umwandlung von 3-Norcaren in trans-Bishomobenzol<sup>[\*\*]</sup>

Von Richard T. Taylor und Leo A. Paquette<sup>[\*]</sup>

Der synthetische Zugang zu einer Fülle einfacher trans-Tris-homobenzol-Derivate<sup>[1]</sup> wäre sehr erleichtert, wenn trans-Bishomobenzol (trans-Tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]oct-5-en) (5) bequem dargestellt werden könnte<sup>[2]</sup>. Bis jetzt sind zwei Synthesen bekannt. Da bei der einen – der komplizierten direkten Bestrahlung von 1,3,6-Cyclooctatrien<sup>[3]</sup> – neben 8–10% (5) sechs weitere Produkte entstehen und bei der anderen Dimethyl-trans-1,2-dihydrophthalat gehandhabt werden muß (Gesamtausbeute nicht angegeben)<sup>[4]</sup>, haben sie offensichtlich keine präparative Bedeutung. Wir beschreiben hier einen guten Zugang zu (5) über 3-Norcaren (1), das seinerseits durch Cyclopropanierung von 1,4-Cyclohexadien<sup>[5]</sup> nach Simmons-Smith erhältlich ist. Auf diesem neuen Weg kann (5) im 10 g-Maßstab synthetisiert werden.



Beim Behandeln mit Dibromcarben (aus Bromoform und Kalium-tert.-butanolat erhalten) ergibt (1) in 50% Ausbeute das Dibromcyclopropan (2), dessen trans-Stereochemie bereits durch Dipolmoment-Studien bekannt ist<sup>[6]</sup>. Die Carbenoid-Cyclisierung von (2) mit Hilfe von Methylolithium in Äther bei -20°C liefert mit hoher Selektivität<sup>[7]</sup> das Bicyclobutan (Tetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan) (3) in 91% Ausbeute. Der Strukturbeweis gelang durch Elementaranalyse, Massenspektrum (m/e = 106.0784, ber. 106.0782), <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Multipletts bei δ = 2.50–2.70 (1H), 2.20 (1H), 1.44–1.84 (2H), 1.08–1.32 (2H), 0.64–0.98 (1H) und 0.16–0.60 (3H)) und IR-Spektrum (unverdünnt, 3090, 3065, 3010, 2990, 2910, 2850, 1450, 1440, 1420, 1135, 1020, 800 und 715 cm<sup>-1</sup>). In Übereinstimmung mit dieser Zuordnung isomerisiert (3) in Gegenwart katalytischer Mengen Silberperchlorat in wasserfreiem Benzol quantitativ zu 2,3-Homotropiliden (4) (Geschwindigkeitskonstante k<sub>Ag</sub> = 6.53 ± 0.32 · 10<sup>-4</sup> l mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> bei 40.0°C). Für präparative Zwecke ist dieser Weg zu (4) der Cyclopropanierung von Tropiliden<sup>[8]</sup> vorzuziehen, da die Verunreinigung durch das isomere 4,5-Homotropiliden völlig wegfällt.



Durch Ringöffnung von (3) mit katalytischen Mengen BF<sub>3</sub>·(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O (2 h in Äther bei Raumtemperatur) entsteht das gewünschte trans-Bishomobenzol (5) in 30–40% Ausbeute. Die (nicht identifizierten) Nebenprodukte lassen sich durch präparative Gaschromatographie leicht entfernen.

Im Gegensatz zu diesen glatten Umordnungen der Bindungen ergibt die Pyrolyse von (3) in der Gasphase bei 500°C

[\*] R. T. Taylor u. Prof. Dr. L. A. Paquette<sup>[\*]</sup>  
Department of Chemistry, The Ohio State University  
Columbus, Ohio 43210 (USA)

[<sup>†</sup>] Korrespondenzautor.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt.

(Kontaktzeit ca. 1 s) eine Mischung von zehn Komponenten; die Hauptbestandteile (1-Vinyl-1,3-cyclohexadien, 2,3-Homotropiliden, 1,3,5- und 1,3,6-Cyclooctatrien, Benzol etc.) stimmen gut mit den Pyrolyseprodukten der isomeren  $C_8H_{10}$ -Verbindung Bicyclo[4.2.0]octa-2,7-dien überein<sup>[3]</sup>.

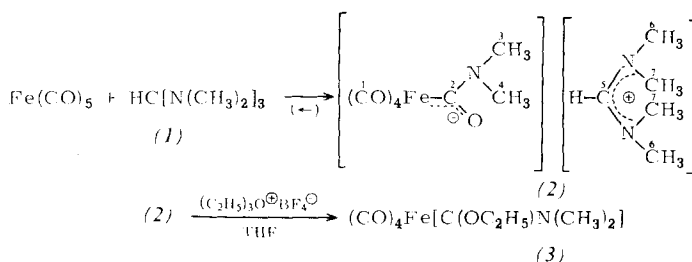
Eingegangen am 1. April 1975 [Z 230]

- [1] D. L. Dalrymple u. S. P. B. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 93, 7098 (1971); E. Vogel, H.-J. Altenbach u. C.-D. Sommerfeld, Angew. Chem. 84, 986 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 939 (1972); H. Prinzbach u. R. Schwesinger, Angew. Chem. 84, 988 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 940 (1972); E. Vogel, H.-J. Altenbach u. E. Schmidbauer, Angew. Chem. 85, 862 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 838 (1973); P. Binger, G. Schroth u. J. McMeeking, Angew. Chem. 86, 518 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 465 (1974).
- [2] Andere Derivate dieses Ringsystems siehe [1] und M. Regitz, H. Scherer u. W. Anschutz, Tetrahedron Lett. 1970, 753; H.-J. Altenbach u. E. Vogel, Angew. Chem. 84, 985 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 937 (1972).
- [3] W. Roth u. B. Peltzer, Angew. Chem. 76, 378 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 440 (1964); Liebigs Ann. Chem. 685, 56 (1965); J. Zirner u. S. Winstein, Proc. Chem. Soc. 1964, 235.
- [4] M. Engelhard u. W. Lüttke, Angew. Chem. 84, 346 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 310 (1972).
- [5] E. C. Friedrich, J. Org. Chem. 34, 528 (1968).
- [6] W. D. Kumler, R. Boikess, P. Bruck u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3126 (1964).
- [7] L. A. Paquette, G. Zon u. R. T. Taylor, J. Org. Chem. 39, 2677 (1974), und dort zit. Lit.
- [8] W. von E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).

## Konstitutions- und Konfigurationsstabilität eines Carbamoyltetracarbonylisen-Anionkomplexes<sup>[1]</sup> [\*\*]

Von Johannes Schmetzer, Jörg Daub und Peter Fischer<sup>[\*]</sup>

Acylübergangsmetall-Verbindungen können aus Carbonylmetall- mit Organoalkalimetall-Verbindungen<sup>[2]</sup> sowie mit



Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale des Amidiniumteils von (2) stimmen hinsichtlich Lage und Kopplungskonstanten nahezu mit denen von Tetramethylformamidinium-methylsulfat (4) überein (Tabelle 1). Die Resonanz des Carbamoylkohlenstoffs  $\text{C}^2$  in (2) wird durch Fernkopplung zu den sechs  $\text{N}$ -Methylprotonen ( $^3J_{\text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{C}^2} = 3.3 \text{ Hz}$ ) in ein Heptuplett aufgespalten; damit ist die Bindung der  $\text{N(CH}_3)_2$ -Gruppe an eine Carbonylfunktion auch direkt bewiesen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist bei  $40^\circ\text{C}$  zwei  $\text{N}-\text{CH}_3$ -Signale im Verhältnis 6:12 auf, die beim Abkühlen nacheinander aufspalten (Tabelle 2).

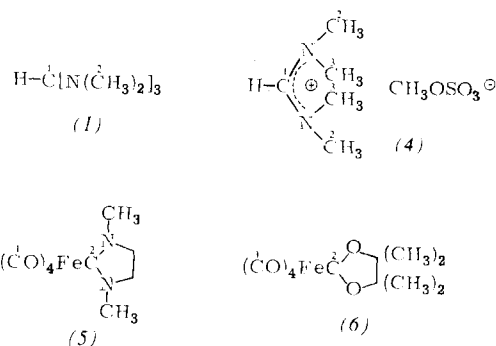


Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR- und IR-spektroskopische Daten der Carbonylisen-Komplexe (2), (5) und (6) sowie der Verbindungen (1), (4) und  $\text{Fe(CO)}_5$ .

	(1)	(4)	(2)	(5)	(6)	$(\text{C}^1\text{O)}_5\text{Fe}$
$^{13}\text{C}$ -NMR [ $\delta$ , ppm] [a]			C-1 221.10 C-2 206.01 C-3,4 $\approx 38$ C-5 156.98 C-6,7 $\begin{cases} 39.08 \\ 45.79 \end{cases}$	C-1 217.4 [8] C-2 213.2	C-1 215.33 [1] C-2 251.19	C-1 209.6 (in Substanz)
IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]			$\text{v}_{\text{C}=\text{O}}$ (THF) 1947 1928 1890	$\text{v}_{\text{C}=\text{O}}$ (Hexan) 2044 [9] 1963 1938	$\text{v}_{\text{C}=\text{O}}$ (KBr, Hochdruck) 2060 1979 1956 1937	$\text{v}_{\text{C}=\text{O}}$ 2022 2000

[a] Relativ zu TMS als int. Standard,  $30^\circ\text{C}$ , in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Aluminium- und Titanamiden<sup>[3]</sup> synthetisiert werden<sup>[4]</sup>. In Hexamethylmethantriamin (1) haben wir nun einen weiteren Amidodonor gefunden, der  $\text{N(CH}_3)_2$ -Gruppen auf Carbonylübergangsmetall-Verbindungen zu übertragen vermag.

Die Umsetzung von (1) mit  $\text{Fe(CO)}_5$  im Molverhältnis 1:10 bei Raumtemperatur liefert ein rotes, in apolaren Solventien schwerlösliches Öl der Elementarzusammensetzung  $[\text{C}_7\text{H}_6\text{FeNO}_5][\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_2]$  in 94% Ausbeute. Seine Struktur (2) wird durch die Alkylierung zum bekannten Carbenkomplex (3)<sup>[5]</sup> und durch die spektroskopischen Daten bewiesen.

Tabelle 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten [ $\delta$ , ppm] [a] des Komplexes (2).

	$-20^\circ\text{C}$	$+40^\circ\text{C}$	$T_c$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$\Delta G_c^*$ [kcal/mol]
5-H	6.39 (1 H)	6.56 (1 H)		
3-H	3.25 (3 H)	2.99 (6 H)	+7	13.7
4-H	2.74 (9 H)			
6-H	2.70 (6 H)	2.70 (12 H)	$\approx 40$	15.3
7-H	2.33			

[a] 100 MHz, in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Die ionische Struktur (2) ist hiermit eindeutig gesichert. Da sich jedoch aus dem Öl (2) mit Benzol Hexamethylmethantriamin (1) extrahieren läßt, muß zugleich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Carbamoylverbindung (2) und  $\text{Fe(CO)}_5$ /(1) gefordert werden. Wie die klar aufgelöste  $^3\text{J}$ -Kopplung zwischen  $\text{N}-\text{C}^3$ ,  $^4\text{H}_3$ -Protonen und  $\text{C}^2$  zeigt, stellt sich dieses Gleichgewicht bei Raumtemperatur nur langsam ein. Es muß zudem weit auf der Seite des Komplexes (2) liegen

[\*] Dipl.-Chem. J. Schmetzer und Prof. Dr. J. Daub  
Chemisches Institut der Universität  
84 Regensburg, Universitätsstraße 31  
Dr. P. Fischer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
7 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

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