

3-tert.-Butyl-2,2-dimethyl-3-heneicosanols^[21] 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_4): Kein NH, kein OH; 1266, 1198 cm^{-1} (tBu, P=O); $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $[\text{D}_8]$ -Toluol): $\delta = 1.21$ (d, $^4\text{J}_{\text{H}-\text{P}} = 0.4$ Hz, 2 tBu); 1.23 ppm (d, $^3\text{J}_{\text{H}-\text{P}} = 17.9$ Hz, tBu). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist temperaturabhängig und zeigt beim Abkühlen Verbreiterung und Aufspaltung des *N*-tert.-Butyl-Dubletts: $T_c = -38^{\circ}\text{C}$, $\Delta\nu (-73^{\circ}\text{C}) = 27.3$ Hz. Eine Bestimmung der beiden Fernkopplungskonstanten bei tiefer Temperatur mißlang wegen der Viskositätsverbreiterung der Signale. Die niedrige Inversionsbarriere^[51] ($\Delta G_c^{\ddagger} = 11.7$ kcal $\cdot \text{mol}^{-1}$) läßt sich sicher zum Teil auf die sterische Wechselwirkung der *cis*-tert.-Butylgruppen im Grundzustand zurückführen. $^{31}\text{P-NMR}$ (40.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -Toluol): $\delta_{\text{P}} = -2.35$ ppm^[6]. Die im Vergleich zu (1c) [$\delta_{\text{P}} = -32.62$ ppm (CDCl_3)] und (2c) [$\delta_{\text{P}} = -40.10$ ppm (CDCl_3)] beobachtete Hochfeldverschiebung des $^{31}\text{P-NMR}$ -Signals von (3c) weist auf die besonderen Bindungsverhältnisse im Dreiring hin^[7].

Eine weitere Stütze für die Struktur (3c) ist die momentan verlaufende Reaktion mit Methanol, bei der quantitativ das bereits unmittelbar aus (2c) erhaltene (4c), $\text{R}^3 = \text{CH}_3$, 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 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OP}$ 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 $\text{Fp} = 181\text{--}182^{\circ}\text{C}$ (aus Ligroin). 0.1 mol (1c) und 0.12 mol tert.-Butylhypochlorit wurden in CCl_4 bei 0–20°C zu (2c) umgesetzt; $\text{Fp} = 110\text{--}111^{\circ}\text{C}$, 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^{-3} Torr wurde der Rückstand bei $35^{\circ}\text{C}/6 \cdot 10^{-6}$ Torr an einen auf -30°C gekühlten Finger sublimiert; Ausbeute nach erneuter Sublimation 1.46 g (59%) (3c), farblose Kristalle vom $\text{Fp} = 63.5\text{--}65^{\circ}\text{C}$.

Eingegangen am 27. März 1975 [Z 229]

[1] a) K.-D. Gundermann u. A. Garming, *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^5 -Phosphiran und ein 1,2,3-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%, $\text{Kp} = 125\text{--}142^{\circ}\text{C}/8 \cdot 10^{-6}$ Torr, $\text{Fp} = 34\text{--}35^{\circ}\text{C}$, 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).

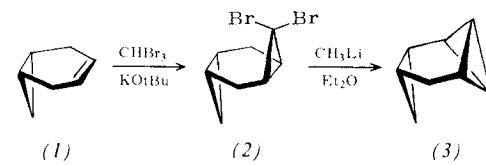
[6] $\delta < 0$ bedeutet niedrigere Feldstärke relativ zu externer 85proz. Phosphorsäure.

[7] S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyzer, D. G. Rowsell u. R. Tang, *Tetrahedron* **25**, 1097 (1969).

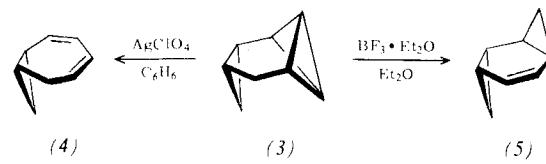
Einfache Umwandlung von 3-Norcaren in *trans*-Bishomobenzol^[**]

Von Richard T. Taylor und Leo A. Paquette^[*]

Der synthetische Zugang zu einer Fülle einfacher *trans*-Trishomobenzol-Derivate^[1] wäre sehr erleichtert, wenn *trans*-Bishomobenzol (*trans*-Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en) (5) bequem dargestellt werden könnte^[21]. Bis jetzt sind zwei Synthesen bekannt. Da bei der einen – der komplizierten direkten Bestrahlung von 1,3,6-Cyclooctatrien^[3] – neben 8–10% (5) sechs weitere Produkte entstehen und bei der anderen Dimethyl-*trans*-1,2-dihydrophthalat gehandhabt werden muß (Gesamtausbeute nicht angegeben)^[4], 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^[5] 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^[6]. Die Carboidn-Cyclisierung von (2) mit Hilfe von Methylolithium in Äther bei -20°C liefert mit hoher Selektivität^[7] das Bicyclobutan (Tetracyclo[5.1.0.0^{2,4},0^{3,5}]octan) (3) in 91% Ausbeute. Der Strukturbeweis gelang durch Elementaranalyse, Massenspektrum ($m/e = 106.0784$, ber. 106.0782), $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in C_6D_6 , Multipletts bei $\delta = 2.50\text{--}2.70$ (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^{-1}). In Übereinstimmung mit dieser Zuordnung isomerisiert (3) in Gegenwart katalytischer Mengen Silberperchlorat in wasserfreiem Benzol quantitativ zu 2,3-Homotropilden (4) (Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{A}_9} = 6.53 \pm 0.32 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 40.0°C). Für präparative Zwecke ist dieser Weg zu (4) der Cyclopropanierung von Tropilden^[8] vorzuziehen, da die Verunreinigung durch das isomere 4,5-Homotropilden völlig wegfällt.



Durch Ringöffnung von (3) mit katalytischen Mengen $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (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^[+]

Department of Chemistry, The Ohio State University
Columbus, Ohio 43210 (USA)

[+] 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^[3].

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. Anschütz, 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 Carbamoyltetracarbonyleisen-Anionkomplexes^[1] [**]

Von Johannes Schmetzter, Jörg Daub und Peter Fischer^[*]

Acylübergangsmetall-Verbindungen können aus Carbonylmethall- mit Organoalkalimetall-Verbindungen^[2] sowie mit

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

(1)		(4)		(2)		(5)		(6)		(C ¹ O) ₅ Fe	
^{13}C -NMR [δ , ppm] [a]				C-1	221.10	C-1	217.4 [8]	C-1	215.33 [1]	C-1	209.6
				C-2	206.01	C-2	213.2	C-2	251.19		
				C-3,4	\approx 38						
C-1	101.66	C-1	157.65	C-5	156.98						
C-2	41.46	C-2,3	$\{$ 39.43	C-6,7	$\{$ 39.08						
			46.17		45.79						
IR [cm^{-1}]				$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ (THF)	2020 1947 1928 1890	$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ (Hexan)	2044 [9] 1963 1928 1938	$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ (KBr, Hoch- druck)	2060 1979 1956 1937	$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$	2022 2000

[a] Relativ zu TMS als int. Standard, 30°C, in CD_3CN .

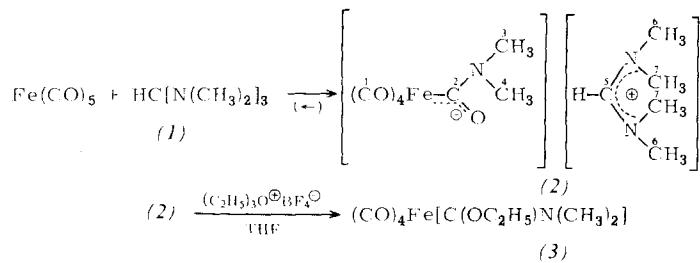
Aluminium- und Titanamiden^[3] synthetisiert werden^[4]. In Hexamethylmethantriamin (1) haben wir nun einen weiteren Amiddonor gefunden, der $N(CH_3)_2$ -Gruppen auf Carbonyl-übergangsmetall-Verbindungen zu übertragen vermag.

Die Umsetzung von (1) mit $Fe(CO)_5$ im Molverhältnis 1:10 bei Raumtemperatur liefert ein rotes, in apolaren Solventien schwerlösliches Öl der Elementarzusammensetzung $[C_7H_6FeNO_5][C_5H_{13}N_2]$ in 94% Ausbeute. Seine Struktur (2) wird durch die Alkylierung zum bekannten Carbenkomplex (3)^[5] und durch die spektroskopischen Daten bewiesen.

[*] Dipl.-Chem. J. Schmetzter 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.



Die ^{13}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 C^2 in (2) wird durch Fernkopplung zu den sechs N -Methylprotonen ($^3J_{H_3C-N-C^2} = 3.3$ Hz) in ein Heptuplett aufgespalten; damit ist die Bindung der $N(CH_3)_2$ -Gruppe an eine Carbonylfunktion auch direkt bewiesen. Das 1H -NMR-Spektrum weist bei 40°C zwei $N-CH_3$ -Signale im Verhältnis 6:12 auf, die beim Abkühlen nacheinander aufspalten (Tabelle 2).

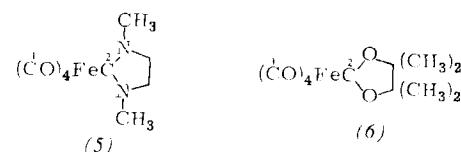
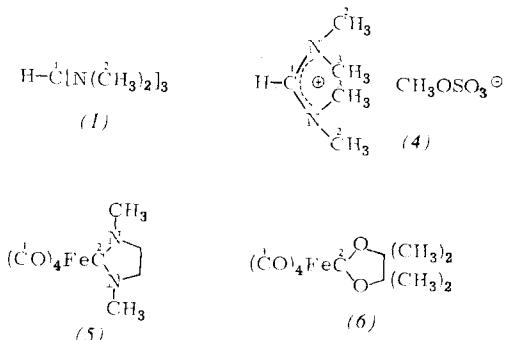


Tabelle 2. 1H -NMR-Daten [δ , ppm] [a] des Komplexes (2).

	-20°C		+40°C		T_c [°C]	ΔG^\ddagger [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					
6-H	2.70	(9 H)				
7-H	2.33	(6 H)	2.70	(12 H)	\approx 40	15.3

[a] 100 MHz, in CD_3CN .

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 $Fe(CO)_5/(1)$ gefordert werden. Wie die klar aufgelöste 3J -Kopplung zwischen $N-C^3,4H_3$ -Protonen und C^2 zeigt, stellt sich dieses Gleichgewicht bei Raumtemperatur nur langsam ein. Es muß zudem weit auf der Seite des Komplexes (2) liegen