

In Übereinstimmung damit zeigt die Röntgen-Strukturanalyse von (4) (Abb. 1)<sup>[5]</sup>, daß das Phosphoratom mit seinen drei Substituentenatomen (Mn, Mn und C<sub>phenyl</sub>) in einer Ebene liegt und daß die Mn—P-Abstände ungewöhnlich kurz sind. Sie betragen  $218.4 \pm 0.2$  pm, während man in Mangan-Phosphan-Komplexen Mn—P-Bindungslängen im Bereich von 226 bis 240 pm beobachtet<sup>[6]</sup>.

Der Phosphiniden-Komplex (4) ist somit die erste Verbindung, in der Phosphor(I) trigonal planar koordiniert ist und durch Metall-d $\pi$ -Phosphor-p $\pi$ -Bindungen stabilisiert wird.

Eingegangen am 13. Juni 1975 [Z 282]

CAS-Registry-Nummern:

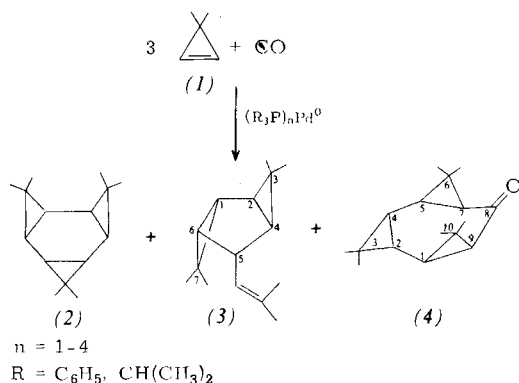
(2): 55758-70-8 / (3): 55758-71-9 / (4): 56348-60-8.

- [1] G. Huttner u. H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87, 454 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 433 (1975).
- [2] A. Ecker u. U. Schmidt, Chem. Ber. 106, 1453 (1973); und dort zit. Lit.
- [3] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank u. H. Lorenz, Angew. Chem. 87, 597 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 572 (1975).
- [4] G. Huttner, J. von Seyerl, M. Marsili u. H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87, 455 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 434 (1975).
- [5] R=0.05; Meßdaten: Syntex-P2; Lösung: Syntex-XTL.
- [6] W. K. Dean, G. L. Simon, P. M. Treichel u. L. F. Dohl, J. Organometal. Chem. 50, 193 (1973); und dort zit. Lit.

## Hexamethyl-tris- $\sigma$ -homotropen aus 3,3-Dimethylcyclopropen und Kohlenmonoxid

Von Paul Binger und Ulf Schuchardt<sup>[\*]</sup>

3,3-Dimethylcyclopropen (1) läßt sich an phosphanmodifizierten Palladium(0)-Katalysatoren quantitativ in Hexamethyl-tris- $\sigma$ -homobenzol (2) umwandeln<sup>[1, 2]</sup>. An den gleichen Katalysatoren kann man aus (1) und Kohlenmonoxid Hexamethyl-tris- $\sigma$ -homotropen (4)<sup>[3]</sup> in bis zu 90% Ausbeute darstellen. Die Homooligomerisate von (1), die Verbindungen (2) und (3)<sup>[4]</sup>, treten dabei als einzige weitere Produkte auf.



Die Ausbeute an (4) ist von der CO-Konzentration sowie von der Temperatur und der Reaktionszeit abhängig (vgl. Tabelle 1). Hohe CO-Konzentration und tiefe Temperaturen begünstigen die Bildung von (4).

Die zu (4) führende Mischoligomerisation ist nach unserem Wissen die erste glatt verlaufende, durch Übergangsmetallverbindungen katalysierte Synthese eines cyclischen Ketons aus Alken und CO.

Die Bildung des Tricycloheptan-Derivats (3) aus (1) ist wahrscheinlich auf einen durch CO-Liganden modifizierten

Pd-Katalysator zurückzuführen, an dem (1) zum 2,2-Dimethylvinylcarben umgelagert wird (vgl. <sup>[5]</sup>).

Die Identifizierung von (3) und (4) gelang durch spektroskopische Daten (IR, MS, <sup>1</sup>H-NMR). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

Tabelle 1. Abhängigkeit der Ausbeute an (4) von der CO-Konzentration und den Reaktionsbedingungen. Es wurden jeweils 8 g (0.12 mol) (1) umgesetzt.

Katalysator	CO-Druck [atm]	T [°C]	t [h]	(2)	Ausb. [%] (3)	(4)
A [a]	1	30	3	75	5	20
B [b]	70	30	20	7	4	89
B [b]	70	60	3	63	20	17

[a] 1 mmol Pd(acac)<sub>2</sub>/1 mmol P[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>/2 mmol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in 40 ml Diäthyläther.

[b] 0.15 mmol [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>4</sub>Pd in 20 ml Benzol.

von (4) beweist dessen *syn,anti,syn*-Struktur [ $\tau$ =8.68 (d, 7-H, 9-H; J=9.5 Hz), 9.59 (d, 1-H, 5-H; J=10 Hz), 9.66 ppm (s, 2-H, 4-H; J<sub>4,5</sub> und J<sub>1,2</sub> ≈ 0)].

### Arbeitsvorschrift:

In einem 60-ml-V4A-Stahlautoklaven werden bei  $-78^\circ\text{C}$  0.2 g (0.17 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und 8 g (0.12 mol) (1) in 20 ml Benzol gelöst und 71 atm CO aufgepreßt. Man schüttelt den Autoklaven 20 h bei  $30^\circ\text{C}$ . Nach Abblasen von 3.5 Nl überschüssigem CO enthält der Autoklav 23.4 g gelbe Lösung. Fraktionierende Destillation ergibt nach Benzol 0.6 g vom Kp=55–60°C/0.1 Torr der Zusammensetzung (GC): 10.1% Benzol; 25.5% (3); 56.8% (2); 2.6% (4) und restliche 5.1% (2 Peaks). Aus dem Rückstand erhält man durch Sublimation bei  $100^\circ\text{C}$  (Badtemperatur)/0.1 Torr 4.3 g 97.6proz. (GC) farbloses (4) [Rest (GC): 0.2% (3) und 2% (2)] und bei  $120^\circ\text{C}$  2.5 g reines (GC) (4) vom Fp= $98^\circ\text{C}$ . Gesamtausbeute an (4): 6.7 g (89%).

Eingegangen am 4. Juli 1975 [Z 283]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 3907-06-0 / (2): 56390-01-3 / (3): 56348-21-1 / (4): 56348-22-2 / [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>4</sub>Pd: 14221-01-3.

- [1] P. Binger, G. Schroth u. J. McMeeking, Angew. Chem. 86, 518 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 465 (1974).
- [2] P. Binger u. U. Schuchardt, unveröffentlicht.
- [3] Systematischer Name: 3,3,6,6,10,10-Hexamethyl-*syn,anti,syn*-tetracyclo[7.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]decan-8-on.
- [4] 3,3,7,7-Tetramethyl-5-(2-methyl-1-propenyl)-*trans*-tricyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>]heptan.
- [5] P. Binger u. J. McMeeking, Angew. Chem. 86, 518 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 466 (1974).

## Racematspaltung optisch stabiler substituierter Butadiene<sup>[\*\*]</sup>

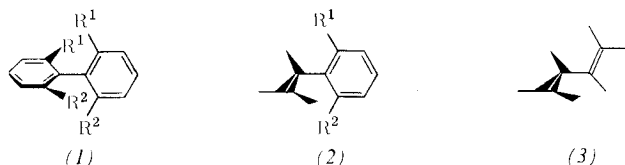
Von Manfred Rösner und Gert Köbrich <sup>†</sup>[\*]

In vorangegangenen Arbeiten wurde die Chiralität nichtplanarer Butadiene als Konzept vorgestellt<sup>[1]</sup>. Im Gegensatz zu atropisomeren Biphenylen (1) und Styrol-Derivaten (2) waren optisch stabile Enantiomere bei offenkettigen, chiralen Butadienen (3) bisher nicht bekannt.

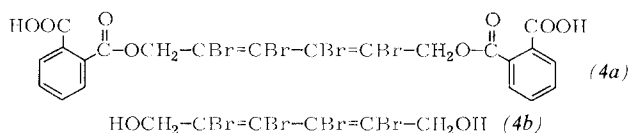
[\*] Dr. M. Rösner und Prof. Dr. G. Köbrich <sup>†</sup>  
 Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
 3 Hannover, Schneiderberg 1 B

[\*\*] Teil der Dissertation M. Rösner, Technische Universität Hannover 1975. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Chirale Butadiene, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: [3].

[\*] Dr. P. Binger und Dr. U. Schuchardt  
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
 433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1



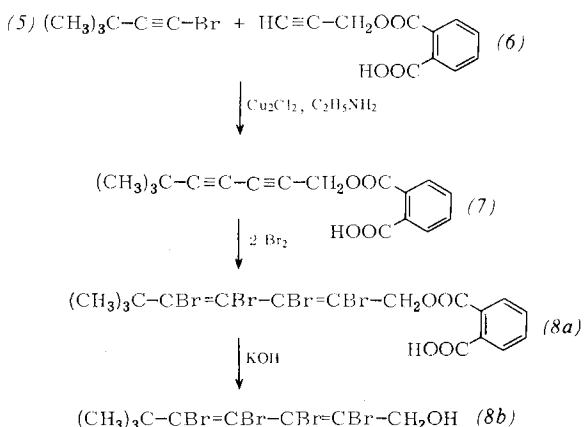
Wir berichteten bereits über die partielle Racematspaltung der Tetrabrombutadiene (4a) und (4b), die bei 25°C Halbwertszeiten von 3 bzw. 7,7 Stunden und Rotationsbarrieren  $\Delta G^\ddagger_s = 23.1 \pm 0.3$  bzw.  $23.7 \pm 0.3$  kcal/mol haben<sup>[2]</sup>.



Eine Erhöhung der Energieschwelle für die Rotation um die zentrale CC-Einfachbindung (d. h. für die Racemisierung) ist durch voluminösere Substituenten möglich. Der NMR-spektroskopisch ermittelte, außerordentlich hohe Stützeffekt der  $C(CH_3)_2OH$ -Gruppe bei Tetrachlorbutadienen<sup>[3]</sup> von etwa 8.3 kcal/mol wurde inzwischen durch partielle Racematspaltung und kinetische Untersuchungen bestätigt<sup>[4]</sup>.

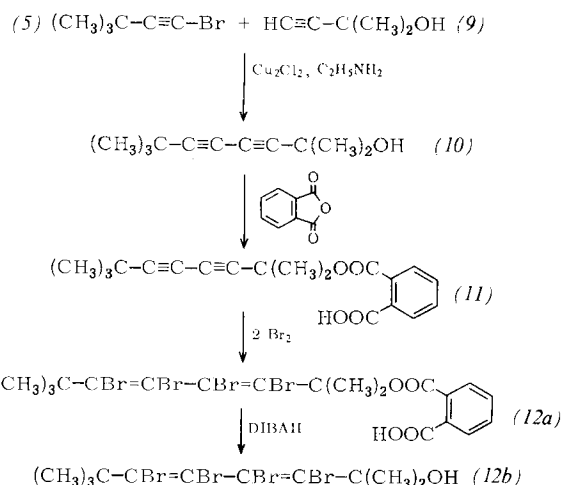
Wir synthetisierten jetzt die tert.-Butyl- und  $C(CH_3)_2OH$ -substituierten Tetrabrombutadiene (8a), (8b), (12a) und (12b)<sup>[5]</sup>. Es sind die ersten nicht-planaren Butadiene, die in optisch stabile Atropisomere gespalten werden konnten.

1-Brom-3,3-dimethyl-1-buten (5)<sup>[6]</sup> reagiert bei der Cadiot-Kupplung mit (2-Propinyl)hydrogenphthalat (6)<sup>[7]</sup> in 65% Ausbeute zu (6,6-Dimethyl-2,4-heptadienyl)hydrogenphthalat (7) (Fp=110–112°C, aus  $CCl_4$ /Petroläther), das mit Brom in  $CCl_4$  bei 50°C (2,3,4,5-Tetrabrom-6,6-dimethyl-2,4-heptadienyl)hydrogenphthalat (8a) ergibt (Ausb. 36%, Fp=182–184°C, aus Aceton/Petroläther)<sup>[8]</sup>. Durch Verseifung mit KOH/Äthanol erhält man 2,3,4,5-Tetrabrom-6,6-dimethyl-2,4-heptadien-1-ol (8b) in 30% Ausbeute durch Kristallisation aus Petroläther (Fp=114–115°C).



Die Cadiot-Kupplung von (5) mit 2-Methyl-3-buten-2-ol (9) führt zu 2,7,7-Trimethyl-3,5-octadien-2-ol (10) (Ausb. 87%, Fp=99–100°C, aus Petroläther), das in 60% Ausbeute mit Phthalsäureanhydrid und Triäthylamin<sup>[9]</sup> zu (1,1,6,6-Tetramethyl-2,4-heptadienyl)hydrogenphthalat (11) verestert wird (Fp=125°C, aus Äther/Petroläther). Mit Brom in  $CCl_4$  bei 70–80°C erhält man daraus (2,3,4,5-Tetrabrom-1,1,6,6-tetramethyl-2,4-heptadienyl)hydrogenphthalat (12a) (Ausb. 21%, Fp=200–202°C, aus  $CHCl_3$ ), das durch reduktive Verseifung mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBALH) in Äther

bei –20°C 3,4,5,6-Tetrabrom-2,7,7-trimethyl-3,5-octadien-2-ol (12b) in 30% Ausbeute ergibt (Fp=59–60°C, aus Petroläther bei –70°C).



Zur partiellen Racematspaltung löst man die Halbester (8a) und (12a) in siedendem Äther und versetzt anschließend mit einem halben Äquivalent (+)- $\alpha$ -Phenyläthylamin. Die auskristallisierenden rechtsdrehenden Ammoniumsalze werden abgesaugt<sup>[10]</sup>; ihre optische Drehung beträgt (in Methanol)  $[\alpha]_D^{20} = +22.3^\circ$  bzw.  $+48.3^\circ$ .

Aus diesen Salzen werden mit 2 N  $H_2SO_4$  die optisch aktiven Halbester (+)-(8a) ( $[\alpha]_D^{20} = +22.2^\circ$ ) und (+)-(12a) ( $[\alpha]_D^{20} = +53.9^\circ$  (in Aceton)) freigesetzt. Die Verseifung der Halbester auf den oben beschriebenen Wegen liefert die optisch aktiven Tetrabromalkohole (+)-(8b) ( $[\alpha]_D^{20} = +14.4^\circ$ ) und (+)-(12b) ( $[\alpha]_D^{20} = +93.0^\circ$  (in Aceton)).

Wie schon bei den Verbindungen (4a) und (4b)<sup>[2]</sup> läßt sich auch bei (8a), (8b), (12a) und (12b) die Höhe der Rotationsbarriere nicht NMR-spektroskopisch bestimmen. Die Signale der diastereotopen Protonen und Methylgruppen zeigen bis 140°C keine Koaleszenz, so daß sich lediglich ein Mindestwert für die Energieschwelle von 22–23 kcal/mol angeben läßt. Sie kann auch polarimetrisch nicht gemessen werden.

Lösungen der Butadiene (+)-(8a), (+)-(8b), (+)-(12a) und (+)-(12b) in DMSO erweisen sich als stabil. Bei Raumtemperatur ist nach mehreren Tagen und bei 80°C nach acht Stunden noch keine Abnahme der anfänglichen optischen Aktivität festzustellen.

Eingegangen am 10. Juli 1975 [Z 286]

CAS-Registry-Nummern:

(4a): 54445-67-9 / (4b): 54445-66-8 / (5): 13601-86-0 /  
 (6): 6139-61-3 / (7): 56391-19-6 / (+)-(8a): 56404-32-1 /  
 (+)-(8a): 56391-20-9 / (+)-(8a)-Salz: 56420-99-6 /  
 (+)-(8b): 56391-21-0 / (+)-(8b): 56391-22-1 / (9): 115-19-5 /  
 (10): 56391-23-2 / (11): 56391-24-3 / (+)-(12a): 56391-25-4 /  
 (+)-(12a): 56391-26-5 / (+)-(12a)-Salz: 56421-00-2 /  
 (+)-(12b): 56391-27-6 / (+)-(12b): 56391-28-7.

- [1] G. Köbrich, A. Mannschreck, R. A. Misra, G. Rissmann, M. Rösner u. W. Zündorf, Chem. Ber. 105, 3794 (1972); G. Köbrich, B. Kolb, A. Mannschreck u. R. A. Misra, ibid. 106, 1601 (1973).
- [2] M. Rösner u. G. Köbrich, Angew. Chem. 86, 775 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 741 (1974).
- [3] H.-O. Bödecker, V. Jonas, B. Kolb, A. Mannschreck u. G. Köbrich, Chem. Ber. 108, im Druck.
- [4] H.-O. Bödecker, Dissertation, Technische Universität Hannover 1975.
- [5] Die Struktur aller neuen Verbindungen wurde durch UV-, IR-, NMR- und Massenspektren sowie durch korrekte Elementaranalysen gesichert. Die konstitutionelle Identität von racemischen und optisch aktiven Substanzen wurde durch Spektrenvergleich bestätigt.
- [6] L. Brandsma: Preparative Acetylenic Chemistry. Elsevier, Amsterdam 1971, S. 98.

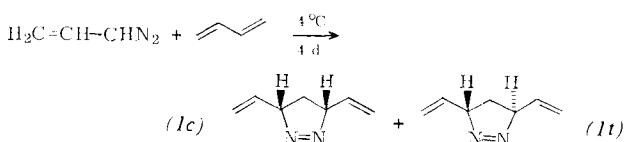
- [7] M. D. Cameron u. G. E. Bennett, J. Org. Chem. 22, 557 (1957).  
 [8] Wir nehmen hier und bei den folgenden Verbindungen einen ionischen Bromierungsmechanismus und die Bildung von (E,E)-Tetrabrombutadienen an.  
 [9] In Anlehnung an die Vorschrift von A. G. Davies, J. Kenyon u. L. W. F. Salamé, J. Chem. Soc. 1957, 3148.  
 [10] Aus dem Filtrat lassen sich nach Aufarbeitung und Zugabe von (–)- $\alpha$ -Phenyläthylamin die Enantiomeren, linksdrehenden Salze gewinnen.

## Thermische und photochemische Bildung diallylischer 1,3-Diradikale. Cope-Umlagerung von *cis*-1,2-Divinylcyclopropan<sup>[\*\*]</sup>

Von Manfred Schneider<sup>[\*]</sup>

Thermische und photochemische Zerfallsreaktionen 3-vinyl-substituierter 1-Pyrazoline werden über intermediäre allylische 1,3-Diradikale interpretiert<sup>[1]</sup>. Durch die Einführung eines Vinylsubstituenten erniedrigen sich sowohl Zersetzungstemperatur (um ca. 100°C) als auch Aktivierungsenthalpie (um 9 kcal/mol). Dies weist auf eine beträchtliche Stabilisierung dieser Zwischenstufe hin.

Die 1,3-dipolare Cycloaddition von 3-Diazo-1-propen an 1,3-Butadien ergibt eine 45:55-Mischung der *cis*- und *trans*-3,5-Divinyl-1-pyrazoline (*1c*) bzw. (*1t*), die bereits bei 0°C thermisch zerfallen<sup>[2, 3]</sup>. Die Trennung von (*1c*) und (*1t*)



gelang wegen der Empfindlichkeit von (*1c*) bisher nicht, jedoch kann reines (*1t*) durch partielle Zersetzung der Mischung bei 0°C erhalten werden, da (*1c*) bei dieser Temperatur schneller zerfällt als (*1t*)<sup>[3]</sup>. Daß die Zersetzungstemperatur wesentlich niedriger als bei monovinylsubstituierten 1-Pyrazolinen liegt, deutet auf die gleichzeitige Öffnung beider C—N-Bindungen unter Beteiligung beider Vinylsubstituenten hin.

Der thermische und der photochemische Zerfall von (*1c*) und (*1t*) führen zu *trans*-1,2-Divinylcyclopropan (*2*) und 1,4-Cycloheptadien (*3*) (vgl. Tabelle 1).

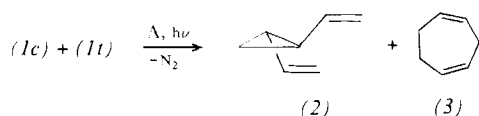


Tabelle 1. Zersetzungsprodukte von (*1c*) und (*1t*).

	Ausb. [%]		Ausb. [%] [a]	
	(2)	(3)	(3)	(P) [c]
( <i>1c</i> ) [b]	38	62	42	56
( <i>1t</i> )	37	63	42	56

[a] n-Pentan, Pyrexfilter, –5°C.

[b] Aus Versuchen mit der Mischung und reinem (*1t*) berechnet.

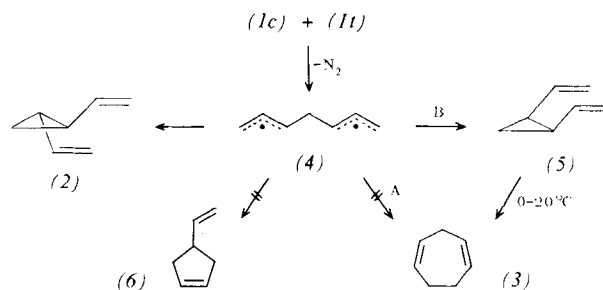
[c] Versuchsweise als 1,3,5-Heptatrien identifiziert.

[\*] Dr. M. Schneider  
 Institut für Chemie der Universität Hohenheim  
 7000 Stuttgart 70, Emil-Wolff-Straße 14

[\*\*] Auszugsweise bei „Recent Developments in Physical Organic Chemistry“ in Liège (Belgien) (März 1975) und auf der Chemiedozententagung (April 1975) in Düsseldorf vorgetragen. Wir danken Dr. P. Fischer, Universität Stuttgart, für NMR-Messungen. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Im Gegensatz zu 3,5-dialkylsubstituierten 1-Pyrazolinen ergeben die beiden Isomeren (*1c*) und (*1t*) annähernd gleiche Ausbeuten an (*2*) und (*3*). Dies läßt auf die Bildung einer stabilisierten Zwischenstufe (*4*) schließen. Ihre Lebensdauer muß so groß sein, daß vor einem Ringschluß mehrere Rotationen möglich sind. Kinetische Untersuchungen stützen diese Beobachtungen<sup>[3]</sup>.

(*3*) könnte auf Weg B aus *cis*-1,2-Divinylcyclopropan (*5*) oder auf Weg A aus einem Isomeren von (*4*) durch direkten Ringschluß entstehen. Da die thermische Reaktion keinen Aufschluß über den Reaktionsweg geben kann, haben wir die Tieftemperaturphotolyse von (*1c*) und (*1t*) (CDCl<sub>3</sub>, Py-



rexfilter, –50°C) untersucht<sup>[4]</sup>. Dabei werden innerhalb der Nachweisgrenze der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nur (*2*) und (*5*) gebildet. Es wird weder (*3*) noch 4-Vinylcyclopenten (*6*) beobachtet, auch ist (*6*) kein Produkt der thermischen Reaktion. Dies ist verständlich, da die direkte Bildung von (*3*) und (*6*) aus (*4*) die Überwindung der Rotationsbarriere des allylischen Radikals (12–14 kcal/mol für jede allylische Bindung) erfordern würde<sup>[5]</sup>. Demnach entsteht beim photochemischen und wahrscheinlich auch beim thermischen Zerfall von (*1c*) und (*1t*) das gesamte (*3*) über primär gebildetes (*5*) durch Cope-Umlagerung.

Die Tieftemperaturphotolyse von (*1c*) und (*1t*) ist eine einfache Darstellungsmethode für (*5*)<sup>[6]</sup> und gestattet die kinetische Verfolgung der Cope-Umlagerung (*5*) → (*3*) durch Integration der NMR-Resonanzen von (*3*) bei  $\delta = 2.23$  und 2.85 ppm (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. Kinetische Daten der Umlagerung (*5*) → (*3*).

T [°C]	7.2	10.2	12.0	14.2	17.2	18.6
10 <sup>4</sup> k [s <sup>-1</sup> ]	4.3	6.1	6.8	9.0	13.5	14.5
$\Delta G^\ddagger = 20.7 \text{ kcal/mol}; \Delta H^\ddagger = 17.8 \pm 2 \text{ kcal/mol};$ $\Delta S^\ddagger = -8.5 \pm 4 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$						

Die Werte für  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  sind wegen der Bestimmungsmethode und des engen (bequem zugänglichen) Temperaturbereichs als vorläufig zu betrachten. Die  $\Delta G^\ddagger$ -Werte jedoch lassen sich mit theoretischen<sup>[7]</sup> (19 kcal/mol) und experimentellen<sup>[6]</sup> (20.6 kcal/mol) Daten vergleichen. Die Stabilität von (*5*) stimmt mit derjenigen anderer potentieller *cis*-1,2-Divinylcyclopropane<sup>[8]</sup> gut überein.

Eingegangen am 30. April 1975.  
 in gekürzter Form am 12. Juni 1975 [Z 284]

CAS-Registry-Nummern:

(*1c*): 54050-87-2 / (*1t*): 54050-88-3 / (*2*): 22770-04-3 /  
 (*3*): 7161-35-5 / (*5*): 2984-58-9.

- [1] R. J. Crawford u. D. M. Cameron, Can. J. Chem. 45, 691 (1967); M. Schneider u. I. Merz, Tetrahedron Lett. 1974, 1995; M. Schneider, A. Erben u. I. Merz, Chem. Ber. 108, 1271 (1975).