

läßt sich dagegen sowohl die Ähnlichkeit der Isomerenverteilung der aus (2) und aus (3) erhaltenen Xylole als auch die konkurrierende gegenseitige Umwandlung dieser Verbindungen zwanglos erklären, wenn man annimmt, daß sich die relativen Bildungsgeschwindigkeiten von (4a) und (4b) aus (2) und (3) nur sehr wenig unterscheiden. Dieser Mechanismus berücksichtigt auch die Tatsache, daß der Anteil des direkt aus (1) gebildeten *m*-Xylols bei $t=0$ innerhalb der Fehlergrenze Null beträgt. Diese Befunde – zusammen mit der Beobachtung, daß Dewar-Benzole notwendige Zwischenstufen der Aromatisierung sind^[4] – führten uns zu dem abgebildeten Gesamtmechanismus. Nach unserer Ansicht ist die Ringöffnung zu Diradikalen (oder Carbenen) (4), die anschließende Ringerweiterung des Cyclopropenylmethylsystems^[10, 11], dessen Ringschluß zu Dewar-Benzolen und schließlich die konzertierte^[12] Ringöffnung der Dewar-Benzole derjenige Mechanismus der Aromatisierung, der mit den experimentellen Befunden am besten vereinbar ist.

Eingegangen am 2. Dezember 1975,
in gekürzter Form am 12. Januar 1976 [Z 384]

CAS-Registry-Nummern:

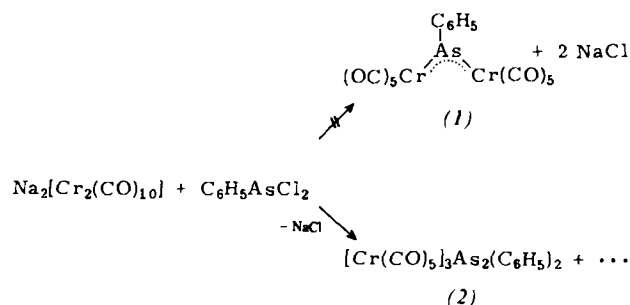
(1): 31707-64-9 / (2): 58374-90-6 / (3): 55930-24-0 /
p-Xylol: 106-44-5 / *m*-Xylol: 108-39-4 / *o*-Xylol: 95-48-7.

- [1] a) R. Breslow, P. Gal, H.-W. Chang u. L. J. Altman, J. Am. Chem. Soc. 87, 5139 (1965); b) R. Weiss u. H. P. Kempcke, Tetrahedron Lett. 1974, 155; c) R. Weiss u. S. Andrae, Angew. Chem. 85, 145, 147 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 150, 152 (1973); d) W. H. de Wolf, W. Stol, I. J. Landheer u. F. Bickelhaupt, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 90, 405 (1971); e) W. H. de Wolf, I. J. Landheer u. F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1975, 179; f) R. Weiss u. H. Köbl, J. Am. Chem. Soc. 97, 3222 (1975); g) 97, 3224 (1975).
- [2] E. J. York, W. Dittmar, J. R. Stevenson u. R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 94, 2882 (1972); 95, 5681 (1973).
- [3] Siehe dazu [1a] und a) L. T. Scott u. M. Jones, Jr., Chem. Rev. 72, 181 (1972); b) A. T. Balaban, Rev. Roum. Chim. 17, 883 (1972).
- [4] N. J. Turro, G. B. Schuster, R. G. Bergman, K. J. Shea u. J. H. Davis, J. Am. Chem. Soc. 97, 4758 (1975).
- [5] a) M. Kainosho, K. Aisaka, W. H. Pirkle u. S. D. Bears, J. Am. Chem. Soc. 94, 5924 (1972); b) H. C. Brown, N. R. Ayyangar u. G. Zweifel, ibid. 86, 397 (1964). Das zuerst eluierte Bicyclopropenyl-Derivat erwies sich als DL-Form (2).
- [6] G. Beasley, Ph. D. Dissertation, Yale University 1970.
- [7] Die gaschromatographische Trennung der drei Xylole gelang (unter Temperaturprogrammierung) in einer Glaskolonne (6.10 m × 6.0 mm), deren erste drei Viertel 30% SE-30 auf Chromosorb WAW (60/80) und deren letztes Viertel 5% DC-555 und 5% Bentone-34 auf Chromosorb WAW (60/80) enthielten.
- [8] a) W. von E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 18, 67 (1962); b) M. J. Goldstein u. M. S. Benzon, J. Am. Chem. Soc. 94, 7147 (1972); c) M. J. Goldstein u. M. R. DeCamp, ibid. 96, 7356 (1974).
- [9] Wegen der ungewöhnlichen Symmetrie von (1) können Sessel- und Bootform des Übergangszustandes durch einfache Rotation statt durch Umlappen ineinander übergehen; die Starrheit des Systems verhindert Umlagerungen über andere Konformationen, die den beweglicheren acyclischen Systemen offenstehen [8b, 8c]. Wahrscheinlich entspricht der energetische Unterschied zwischen den Reaktionen (1) → (2) und (1) → (3) ($\Delta\Delta F^\ddagger = 4.3$ kcal/mol bei 166°C) dem wahren Wert für die Differenz der Freien Energie zwischen Sessel- und Bootform des Übergangszustandes in diesem System.
- [10] Dieser Weg ist dem von Weiss et al. [1b, 1c] vorgeschlagenen ionischen Mechanismus für die silber-katalysierte Umwandlung von Bicyclopropenyl in Dewar-Benzole analog, außer daß wegen der überaus schwierigen Erzeugung von Spezies mit Ladungstrennung in der Gasphase hier wahrscheinlich eher neutrale Diradikale als ionische Zwischenstufen beteiligt sind; siehe zum Beispiel a) L. Salem u. C. Rowland, Angew. Chem. 84, 86 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 92 (1972); b) E. F. Hayes u. A. K. Q. Siu, J. Am. Chem. Soc. 93, 2090 (1971); c) L. Salem u. W.-D. Stohrer, noch unveröffentlicht; d) W. A. Goddard u. J. H. Davis, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] Interessanterweise haben wir in der Literatur keine Untersuchung gefunden, die als Modell der Ringerweiterung von (4a) und (4b) hätte dienen können. Wahrscheinlich verläuft eine solche Ringerweiterung aber aufgrund der verminderten Spannung und der allylischen Delokalisierung im Übergangszustand sehr leicht.
- [12] R. Breslow, J. Napierski u. A. H. Schmidt, J. Am. Chem. Soc. 94, 5906 (1972).

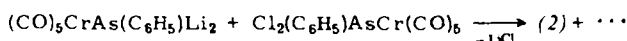
„Arsenobenzol“, $C_6H_5-As=As-C_6H_5$, als brückenbildender μ_3 -Ligand in einem Übergangsmetallkomplex^[**]

Von Gottfried Huttner, Hans-Georg Schmid, Albin Frank und Olli Orama^[*]

Beim Versuch, den Arsiniden-Komplex (1)^[1] nach



zu synthetisieren, isolierten wir anstelle von (1) überraschenderweise den roten Komplex (2), $F_p = 142^\circ\text{C}$ (Zers.), neben anderen, noch nicht identifizierten Produkten. Die neue Verbindung (2) kann auch nach



erhalten werden^[2].

Im Massenspektrum von (2) tritt das Molekül-Ion nicht auf; intensive Signale beobachtet man jedoch für die Fragment-Ionen $\text{Ph}_2\text{As}_2\text{Cr}(\text{CO})_5^+$ ($m/e = 496$) und Ph_2As_2^+ ($m/e = 304$). Im IR-Spektrum findet man die für Phenylgruppen charakteristischen Absorptionen; das Bandenmuster im ν_{CO} -Bereich weist auf das Vorliegen mehrerer, verschieden koordinierter $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppierungen hin. Das ^1H -NMR-Spektrum (Lösung in CD_2Cl_2) zeigt nur die Signale von Phenylprotonen.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[3] beweist, daß im Komplex (2) das zu Azobenzol homologe Arsenobenzol, $\text{Ph}-\text{As}=\text{As}-\text{Ph}$, als Ligand stabilisiert ist. Die beiden Arsenatome sind in gleicher Weise koordinativ an $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen gebunden. Zusätzlich wird die $\text{As}=\text{As}$ -Doppelbindung durch π -Wechselwirkung mit einer dritten $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe in Anspruch genommen (vgl. Abb. 1).

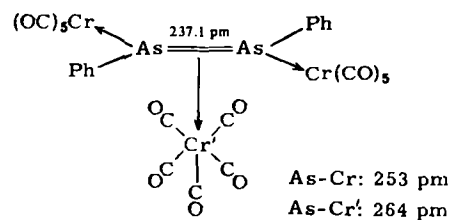


Abb. 1. Molekülstruktur des Arsenobenzol-Komplexes (2).

Im einzigen bisher bekannten Beispiel eines R_2As_2 -Komplexes, $(\text{OC})_4\text{Fe}(\text{C}_6\text{F}_5\text{As})_2$ ^[4], wird der Ligand nur durch die π -Addition an ein Carbonylmetall-Fragment stabilisiert.

Für die Formulierung des Komplexes (2) mit einer $\text{As}=\text{As}$ -Doppelbindung spricht der Arsen-Arsen-Abstand (Abb. 1), welcher trotz der durch die Koordination bedingten Aufwei-

[*] Doz. Dr. G. Huttner, H.-G. Schmid, Dipl.-Chem. A. Frank und O. Orama
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, 8000 München 2

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

Tabelle 1. Aufspaltung $\Delta\delta$ der ^{13}C -NMR-Signale der Ringkohlenstoffatome in (1) (ca. 1 M Lösung in CDCl_3 ; 30°C) [a].

| | Verbindung (1) | | | $\Delta\delta$ [ppm] | | | | |
|-----|----------------|--|-----------------------------|--------------------------------------|----------------|--------------------------|--------------------------|--------------|
| | R^1 | R^2 | R^3 | Signale von C^1 [ppm] | C^1 | C^2, C^6 | C^3, C^5 | C^4 |
| (a) | H | C_2H_5 | COOCH_3 | 147.6 144.5 | 3.1 | — | — | 0.3 |
| (b) | H | CH_3 | $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ | 148.6 145.2 148.9 [b] 145.5 | 3.4 3.4 [b] | 0.4 0.3 [b] | — | 0.1 — |
| (c) | H | CH_3 | COOC_2H_5 | 147.8 144.7 | 3.1 | 0.1 | — | 0.2 |
| (d) | H | $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-$ | | 146.6 144.4 | 2.2 | 0.6 | 0.5 | 0.8 |
| (e) | H | $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$ | | 146.6 144.5 | 2.1 | 0.5 | 0.5 | 0.3 |
| (f) | H | $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ | | 146.0 143.8 | 2.2 | 0.5 | 0.3 | 0.5 |
| (g) | H | $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ | | 147.4 145.0 | 2.4 | 0.7 | — | 0.3 |
| (h) | H | $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$ | | 148.3 145.5 | 2.8 | 0.3 | 0.3 | — |
| (i) | H | $-\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-[\text{Cl}]^\ominus$ | | 145.0 [c] 144.6 | 0.4 | 0.7 | 0.3 | 0.3 |
| (j) | H | SCH_3 | C_6H_5 | 145.9 144.7 | 1.2 | >0.1 [d] | >0.1 [d] | 0.1 |

[a] Die Spektren wurden mit einem CFT-20 Varian-Gerät aufgenommen (8K-Speicher, Genauigkeit: 0.05 ppm).

[b] In Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel (zum Aufbrechen von H-Brückenbindungen: vgl. [6]); Verdünnung der Lösung hat keinen Einfluß auf die Aufspaltung und Lage der Signale.

[c] In Dimethylsulfoxid.

[d] Im Phenyl-Bereich findet man 12 Signale, von denen nur die für C^1 und C^4 eindeutig zugeordnet werden können. Die Aufspaltung der Signale von C^2, C^6 und C^3, C^5 ist aber in jedem Fall größer als 0.1 ppm, da die Linien um mehr als 0.1 ppm voneinander getrennt sind.

tung um 9 pm kürzer ist als die As—As-Einfachbindung in $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{PhHAS}\}_2\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ (246 pm)^[5].

Eingegangen am 30. Dezember 1975 [Z 388]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$: 15616-67-8 / $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2$: 696-28-6 / $(\text{OC})_5\text{CrAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Li}_2$: 55590-59-5 / $\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCr}(\text{CO})_5$: 58448-94-5 / $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3\text{As}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$: 58448-95-6.

[1] G. Huttner u. H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87, 454 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 433 (1975).

[2] G. Huttner u. H.-G. Schmid, noch unveröffentlicht.

[3] 1157 Diffraktometer-Daten („Syntax P21“); Lösung mit „Syntax XTL“ ($R_1=0.06$).

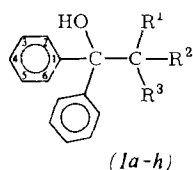
[4] P. S. Elmes, P. Leverett u. B. O. West, Chem. Commun. 1971, 747.

[5] G. Huttner, H.-G. Schmid u. H. Lorenz, unveröffentlicht.

Die magnetische Nichtäquivalenz der C-Atome prochiraler Diphenylmethylgruppen in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Von Hans Otto Kalinowski, Bernd Renger und Dieter Seebach^[*]

Die in den ^1H -NMR-Spektren zum Ausdruck kommende magnetische Nichtäquivalenz diastereotoper Gruppen hat sich als nützlich zur Aufklärung von stereochemischen Problemen erwiesen^[1]. In der ^{13}C -NMR-Spektroskopie sind in dieser Hinsicht bisher nur wenige Untersuchungen bekannt^[2–4]. Wir berichten hier über die magnetische Nichtäquivalenz der C-Atome diastereotoper Phenylgruppen in tertiären Alkoholen des Typs (1)^[5].



[*] Dr. H. O. Kalinowski, Dipl.-Chem. B. Renger und Prof. Dr. D. Seebach Institut für Organische Chemie des Fachbereichs 14 der Universität Heinrich-Buff-Ring 58, 6300 Gießen

Tabelle 1 zeigt die Aufspaltung der ^{13}C -NMR-Signale der Phenylkohlenstoffatome dieser Verbindungen. Die relativ große Signalaufspaltung für die Ring- C^1 -Atome (Ausnahme (1i)) ist nicht überraschend, da diese Atome dem Chiralitätszentrum am nächsten sind; die Größe der Aufspaltung ist innerhalb der Verbindungsklassen (1a–c) und (1d–h) praktisch konstant. Die größten Effekte beobachtet man bei den carbonylhaltigen Verbindungen (1a–c), in denen stärkere Wasserstoffbrückenbindungen für die Bevorzugung eines Konformers verantwortlich sein können (s. Tabelle 1, [b]). Vergleicht man die Aufspaltungen der Signale der Atome C^2 und C^6 , C^3 und C^5 sowie C^4 , so erkennt man, daß sie zwar – mit Ausnahme von (1i) – deutlich kleiner sind als für C^1 , daß sie aber nicht mit zunehmendem Abstand vom Chiralitätszentrum abnehmen, wie dies in der Literatur beschrieben ist^[1, 2]. Vielmehr alterniert die Größe der Aufspaltung oder sie ist (in einem Fall) sogar nur für das Atom C^4 beobachtbar. Eine Erklärung für diesen Befund kann noch nicht gegeben werden. Es scheint zwar eine Beziehung zwischen der Größe der Signalaufspaltung (Verbindung (1b, c, f, g)) und der des induktiven und mesomeren Substituenteneinflusses bei aromatischen Verbindungen zu bestehen – die C-Atome in Stellung 3 und 5 werden am wenigsten beeinflusst –, doch erscheint diese Erklärung angesichts der Ähnlichkeit der Verbindungen nicht befriedigend.

Eingegangen am 23. Dezember 1975, in veränderter Form am 9. Januar 1976 [Z 390]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 58473-61-3 / (1b): 20428-72-2 / (1c): 58473-62-4 / (1d): 467-60-7 / (1e): 58473-63-5 / (1f): 58473-64-6 / (1g): 58473-65-7 / (1j): 52791-94-3.

[1] W. B. Jennings, Chem. Rev. 75, 307 (1975).

[2] J. I. Kroschwitz, M. Winokur, H. J. Reich u. J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 91, 5927 (1969).

[3] J. Dabrowski et al., Org. Magn. Reson. 4, 131, 137, 443 (1973); 5, 483 (1973); D. Dodrell u. N. V. Riggs, Aust. J. Chem. 25, 2715 (1972).

[4] P. E. Rakita u. R. Wright, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 11, 47 (1975), berichteten erstmalig über die magnetische Nichtäquivalenz diastereotoper Phenylgruppen in einer Diphenylsilylverbindung.