

Beim Auftragen der Aktivierungsparameter erhält man für die halogen- und die schwefelverbrückten Zwischenstufen der elektrophilen Additionen an (3) je eine Gerade (Abb. 1). Ihre Steigungen entsprechen den Proportionalitätsfaktoren  $T_{ik}$ . Diese sind fast unendlich für die halogenhaltigen Zwischenstufen (4) bis (6) und Null für die Zwischenstufe (7). Variationen in den halogenhaltigen Zwischenstufen (4) bis (6) beeinflussen somit überwiegend die Differenzen der Aktivierungsenthalpien  $\Delta H_5^{\ddagger} - \Delta H_6^{\ddagger}$ , während sich Änderungen in der Zwischenstufe (7) nur in den Differenzen der Aktivierungsentropien  $\Delta S_5^{\ddagger} - \Delta S_6^{\ddagger}$  bemerkbar machen. Diese Unterschiede zeigen, daß sich bei der Anlagerung von Halogen an (3) ein anderer Zwischenstufen-Typ bildet als bei der Anlagerung von Benzolsulfenylchlorid.

Eingegangen am 22. Dezember 1975,  
ergänzt am 30. Januar 1976 [Z 393]

CAS-Registry-Nummern:

(3a): 52356-23-7 / (3b): 52356-25-9 / (3c): 52356-29-3 /  
(4a): 58486-19-4 / (4b): 58486-20-7 / (4c): 58486-21-8 /  
(5a): 58486-22-9 / (5b): 58486-23-0 / (5c): 58486-24-1 /  
(6a): 58486-25-2 / (6b): 58486-26-3 / (6c): 58486-27-4 /  
(7a): 58486-28-5 / (7b): 58486-29-6 / (7c): 58486-30-9 /  
(8a): 57199-29-8 / (8b): 58580-15-7 / (8c): 58580-16-8 /  
(9a): 52356-34-0 / (9b): 52356-35-1 / (9c): 52356-37-3 /  
(10a): 58580-17-9 / (10b): 58580-18-0 / (10c): 58580-19-1 /  
(11a): 57199-51-6 / (11b): 58580-20-4 / (11c): 58580-21-5 /  
(12a): 58580-22-6 / (12b): 57199-65-2 / (12c): 58580-23-7 /  
(13a): 52356-42-0 / (13b): 52356-43-1 / (13c): 52356-45-3 /  
(14a): 58580-24-8 / (14b): 57199-08-3 / (14c): 58580-25-9 /  
(15a): 57199-81-2 / (15b): 57199-11-8 / (15c): 58580-26-0 /  
Benzolsulfenylchlorid: 931-59-9

[1] C. D. Johnson, Chem. Rev. 75, 755 (1975).

[2] B. Giese, Angew. Chem. 88, 161 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 174 (1976).

[3] B. Giese, Chem. Ber. 108, 2978 (1975).

[4] Nomenklatur: G. A. Olah, Angew. Chem. 85, 183 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 173 (1973).

[5] B. Giese, Chem. Ber. 108, 2998 (1975).

[6] Die kleinen Standardabweichungen in den Unterschieden der Aktivierungsentropien wurden durch Mehrfachbestimmung der Meßwerte über ein Temperaturintervall von 120°C erreicht.

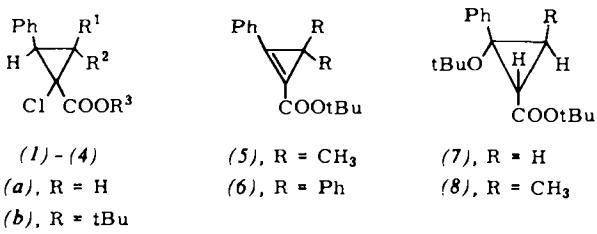


Tabelle 1. Dargestellte Säuren (1a)–(4a), R<sup>3</sup>=H, und Ester (1b)–(4b), R<sup>3</sup>=tBu. Die <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektren sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	(a) Fp [°C]	(b) Fp [°C] Kp [°C/Torr]
(1)	H	H	96	46
(2)	H	CH <sub>3</sub>	147	60/0.05
(3)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	151	80/0.02
(4)	Ph	Ph	190	141

Wie erwartet sind die 1-Cyclopropen-1-carbonsäureester (5) und (6) (Tabelle 2) äußerst starke Michael-Acceptoren, die sich nur isolieren lassen, wenn sie auf beiden Seiten des Ringes raumfüllende Substituenten tragen.

Tabelle 2. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen (5)–(8). Alle NMR-Spektren wurden in CCl<sub>4</sub> [a] aufgenommen.

(5): Öl; <sup>1</sup>H-NMR: δ=1.41 (s, 6H), 1.55 (s, 9H), 7.5 (mc, 5H); IR: 1815, 1695 cm<sup>-1</sup>; UV: 291 nm (Heptan); MS: kein M<sup>+</sup>, M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 188 (44 %), M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 187 (84 %), M<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 143 (100 %); Hochauflösung: M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, 187.0743, ber. 187.0743.

(6): Fp=110°C; <sup>1</sup>H-NMR: δ=1.59 (s, 9H), 7.5 (mc, 15H); IR: 1820, 1690 cm<sup>-1</sup>; UV: 289 nm (Heptan); MS (Hochauflösung): M<sup>+</sup> 368.1773 (7%), ber. 368.1775; M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 312.1105 (23 %), M<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 267.1148 (100 %)

(7): Farbloses Öl; <sup>1</sup>H-NMR: δ=1.03 (s, 9H), 1.07 (s, 9H), 1.4 (mc, 1H), 1.9 (mc, 2H), 7.2 (mc, 5H); IR: 1730 cm<sup>-1</sup>; MS: kein M<sup>+</sup>, M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 234 (8 %), M<sup>+</sup>-2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 178 (100 %)

(8): Farbloses Öl; <sup>1</sup>H-NMR: δ=0.68 (d, J=6.5 Hz, 3H), 0.97 (s, 9H), 1.49 (s, 9H), 1.90, 2.00 (AB-System, B-Teil als q, J=7+6.5 Hz, 2H), 7.35 (mc, 5H); IR: 1730 cm<sup>-1</sup>; MS: kein M<sup>+</sup>, M<sup>+</sup>-2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 192 (59 %), 105 (70 %), 87 (100 %)

[a] (8) in CDCl<sub>3</sub> (WH-270).

(1b) bzw. (2b) ergaben beim Versuch der Eliminierung mit Kalium-*tert*-butanolat neben Polymeren lediglich die Additionsprodukte (7) bzw. (8) in 25–30 % Ausbeute. Selbst mit dem sterisch noch anspruchsvoller Kalium-3-ethyl-3-pentanolat lieferte (1b) neben viel Polymer geringe Mengen (7). Die Konfiguration von (8) ergibt sich aus dem Angriff des Butanolat-Ions von der unbehinderten Seite und der Kopplungskonstante für *trans*-ständige Cyclopropan-Protonen.

*tert*-Butyl-2,3,3-triphenyl-1-cyclopropen-1-carboxylat (6)

10 mmol 1,1-Dichlor-2,2,3-triphenylcyclopropan in 50 ml einer Mischung aus THF, Ether und Petrolether (4:1:1 v/v) werden unter Reinst-N<sub>2</sub> bei –105°C tropfenweise mit 10 mmol Butyllithium in Hexan und danach mit überschüssigem, pulverisiertem CO<sub>2</sub> versetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wird die stets vorhandene Valeriansäure bei 50°C/0.01 Torr abdestilliert und der Rückstand aus Ether/Petrolether kristallisiert; Ausb. 55% (4a). – 10 mmol (4a) werden in 10 ml wasserfreiem Ether unter N<sub>2</sub> im Bombenrohr mit ca. 10 g Isobutyl und 0.2 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 16 h auf 50°C erwärmt. Nach üblicher Aufarbeitung wird das rohe (4b) an Kieselgel mit Petrolether/Ether (9:1) chromatographiert, Ausb. 62%. – Zu 2 mmol (4b) in 5 ml THF (Reinigung der Reagentien nach<sup>[4]</sup>) werden

## 1-Cyclopropen-1-carbonsäureester aus 1-Chlor-1-cyclopropancarbonsäuren<sup>[\*\*]</sup>

Von Volker Sander und Peter Weyerstahl<sup>[\*]</sup>

Die Isolierung einer 1-Cyclopropen-1-carbonsäure ist bisher nur in einem speziellen Fall durch Lithierung und Carboxylierung von 1,3,3-Trimethyl-1-cyclopropen gelungen<sup>[1]</sup>. Versuche, solche Säuren durch basische HBr-Eliminierung<sup>[2]</sup> oder thermische Essigsäure-Abspaltung<sup>[3]</sup> aus Cyclopropancarbonäsuren zu erhalten, schlugen fehl.

Wir synthetisierten jetzt die 1-Cyclopropen-1-carbonsäureester (5) und (6) durch HCl-Eliminierung aus den 1-Chlor-1-cyclopropancarbonsäureestern (3b) bzw. (4b) mit Kalium-*tert*-butanolat in THF. Wesentliche Nebenprodukte entstehen nicht. Auf diesem Weg hatten wir bereits andere Cyclopropen-Derivate dargestellt<sup>[4]</sup>. Die Ester (1b)–(4b) gewannen wir aus den Carbonsäuren (1a)–(4a) durch Umsetzung mit Isobutyl. Die Säuren sind ihrerseits aus den jeweiligen 1,1-Dichlorcyclopropanen durch Halogen-Metall-Austausch und Carboxylierung leicht zugänglich (Tabelle 1).

[\*] Prof. Dr. P. Weyerstahl und Dipl.-Chem. V. Sander  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, 1000 Berlin 12

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

unter Reinst-N<sub>2</sub> bei Eiskühlung 2 mmol Kalium-*tert*-butanolat in 5 ml THF getropft. Man röhrt 30 min bei 0 °C sowie 30 min bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 50 ml CCl<sub>4</sub> wird zweimal mit NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und dreimal mit Eiswasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingengegt. Der rohe Ester (6) wird einmal aus CCl<sub>4</sub> umkristallisiert; Ausb. 71 %.

Eingegangen am 29. Dezember 1975 [Z 394]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 58486-07-0 / (1b): 58486-08-1 / (2a): 58486-09-2 /  
(2b): 58486-10-5 / (3a): 58486-11-6 / (3b): 58486-12-7 /  
(4a): 58486-13-8 / (4b): 58486-14-9 / (5): 58486-15-0 /  
(6): 58486-16-1 / (7): 58486-17-2 / (8): 58486-18-3 /

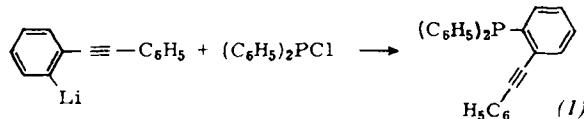
1,1-Dichlor-2,2,3-triphenylcyclopropan: 33027-37-1.

- [1] G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Am. Chem. Soc. 83, 1003 (1961); 85, 99 (1963); J. B. Avezov, I. G. Bolezov u. R. Ya. Levin, Zh. Org. Khim. (engl. Übersetzung) 1975, 2129.  
[2] K. B. Wiberg, R. K. Barnes u. J. Albin, J. Am. Chem. Soc. 79, 4994 (1957).  
[3] K. B. Wiberg u. R. K. Barnes, J. Org. Chem. 23, 299 (1958).  
[4] K.-O. Henseling u. P. Weyerstahl, Chem. Ber. 108, 2803 (1975).

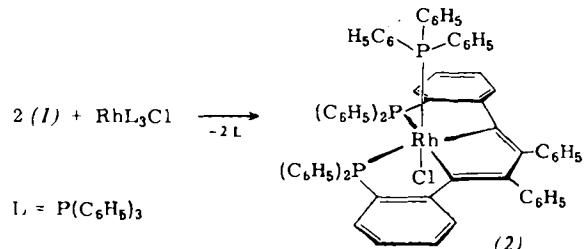
## 2,2''-Bis(diphenylphosphino)-2',3',5',6'-tetraphenyl-p-terphenyl als Aren-Chelat-Ligand für Rhodium(I)

Von Werner Winter\*

Monoalkinylphosphane reagieren mit Übergangsmetallverbindungen unter anderem zu mehrkernigen Komplexen, die neben koordinierten P-Atomen noch oligomerisierte „Acetylengerüste“ aufweisen<sup>[1]</sup>. Aus sterischen Gründen bleibt für die Gruppierung R<sub>2</sub>P—C≡C—R' die Bildung einkerniger Chelat-Komplexe ausgeschlossen. Die Voraussetzungen hierfür sollten jedoch beim vinylogen, aus *o*-Lithio-tolan und Diphenylchlorphosphan darstellbaren<sup>[2]</sup> *o*-Phenylethynyl-triphenylphosphan (1) erfüllt sein [farblose Kristalle, Fp = 93 bis 94 °C (Cyclohexan); IR (KBr):  $\nu(C\equiv C) = 2210\text{ cm}^{-1}$  (s); FT-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.):  $\delta = +8.4\text{ ppm}$ ; MS: m/e = 362 (M<sup>+</sup>); Ausbeute 86%].



Röhrt man (1) und RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Molverhältnis 2:1) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur, so bildet sich innerhalb weniger Minuten der oktaedrische Rhodacyclopentadien-Chelatkomplex (2) [durch langsames Ausfällen mit n-Hexan als orangegelbe Nadeln, Fp = 230 °C; Ausbeute 80 %].



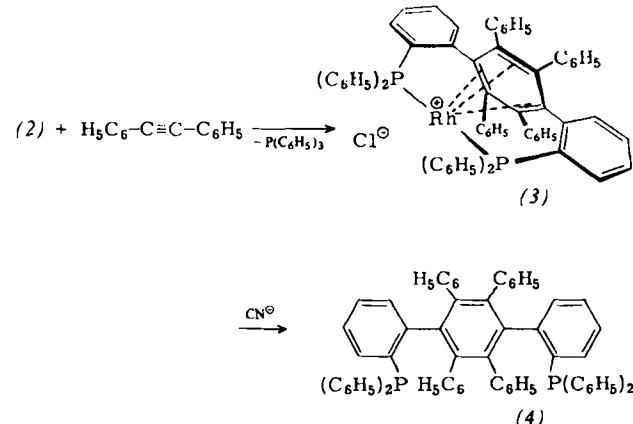
Zusammensetzung und Struktur dieses diamagnetischen Rh<sup>III</sup>-Komplexes ergeben sich aus Elementaranalyse, osmometrischer Molekulargewichtsbestimmung, Leitfähigkeitsmessung (Nichtelektrolyt!) und besonders dem FT-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): Infolge von Anisotropie-Effekten der propellerartig angeordneten Phenylringe am

[\*] Dr. W. Winter

Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, 7400 Tübingen

apicalen Triphenylphosphan-Liganden findet man für die äquatorialen Chelat-P-Atome getrennte Quadrupletts bei  $\delta = -34.9$  und  $-28.6\text{ ppm}$  [ $J_{RhP} = 115$ ,  $^2J_{P(a)-P} = 29$ ,  $^2J_{P-P} < 5\text{ Hz}$ ], während das apicale P-Atom zwei Triplets bei  $\delta = -18.7\text{ ppm}$  [ $J_{RhP(w)} = 94$ ,  $^2J_{P(a)-P} = 29\text{ Hz}$ ] erzeugt; vor allem die  $J_{RhP}$ -Werte sind für Rh<sup>III</sup>-Komplexe typisch<sup>[2,3]</sup>.

Die Struktur von (2) wird auch durch das IR-Spektrum (Fehlen der  $\nu(C\equiv C)$ -Schwingung) sowie durch die Reaktion mit Tolan in siedendem Xylo bestätigt: Es entsteht fast augenblicklich der in Xylo unlösliche, ionische  $\eta^6$ -Aren-Chelat-Rh<sup>I</sup>-Komplex (3).



Das orangegelbe, ebenfalls diamagnetische „[4+2]-Cycloaddukt“ (3) [Fp = 370 °C; Ausbeute 87%] läßt sich wie (2) durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, Leitfähigkeitsmessung ( $\Lambda_M = 71.4\text{ cm}^2\text{ }\Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}$ , Nitromethan, 1:1-Elektrolyt<sup>[4]</sup>) und <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum charakterisieren:  $\delta = -48.9\text{ ppm}$ , d,  $J_{RhP} = 203\text{ Hz}$  (typisch für Rh<sup>I</sup>-Komplexe). Im FT-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erscheint die nach höherem Feld verschobene Absorption des neuen Aren-Liganden bei  $\delta = 105\text{ ppm}$  (schmales Multiplett, Kopplung mit <sup>31</sup>P und <sup>103</sup>Rh).

Durch Erhitzen von (3) mit NaCN in wäßrigem Ethanol erhält man den freien Liganden 2,2''-Bis(diphenylphosphino)-2',3',5',6'-tetraphenyl-p-terphenyl (4) [farblose Kristalle, Fp = 320–322 °C (Benzol); <sup>31</sup>P-NMR (CHCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.):  $\delta = +13.3\text{ ppm}$ ; MS: m/e = 902; Ausbeute 82 %].

Die Komplexe (2) und (3) sind thermisch außerordentlich stabil und an der Luft unbegrenzt haltbar. Gegen die Möglichkeit, daß (3) als koordinativ ungesättigtes 16-Elektronensystem in der  $\eta^4$ -Aren-Form vorliegen könnte, spricht der Befund, daß diese Verbindung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegen CO völlig inert ist<sup>[5]</sup>.

Die Chelatfunktion des tertiären Bisphosphans in (2) und (3) bewirkt, daß die bei der Rh-katalysierten Acetylentrimerisierung schon früher vermutete Rh-Aren-Zwischenstufe<sup>[6]</sup> in diesem Falle erstmals isolierbar ist. Die Reaktionsfolge (1) → (4) eröffnet einen Zugang zu den bisher nicht bekannten (*p*-Terphenyl-2,2''-yenyl)bisphosphanen, die sich als weitgehend starre Chelat-Liganden mit vorgegebener Geometrie anbieten.

Eingegangen am 30. Dezember 1975 [Z 398]

- [1] N. K. Hota, H. A. Patel, A. J. Carty, M. Mathew u. G. J. Palenik, J. Organometal. Chem. 32, C55 (1971); T. O'Connor, A. J. Carty, M. Mathew u. G. J. Palenik, ibid. 38, C15 (1972); N. J. Taylor, H. N. Paik, P. C. Chieh u. A. J. Carty, ibid. 87, C31 (1975).  
[2] Vgl. W. Winter, Angew. Chem. 87, 172 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 170 (1975); Chem. Ber., im Druck.  
[3] W. Winter, J. Organometal. Chem. 92, 97 (1975).  
[4] W. J. Geary, Coord. Chem. Rev. 7, 81 (1971).  
[5] Vgl. R. R. Schrock u. J. A. Osborn, Inorg. Chem. 9, 2339 (1970).  
[6] R. Burt, M. Cooke u. M. Green, J. Chem. Soc. A 1970, 2981.