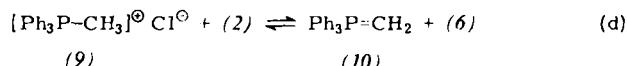
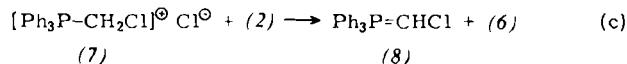


methan und Triphenylphosphinoxid entstehen (TMS als interner Standard).

Entscheidend für die Isolierung des nach Gl. (b) dargestellten reinen, salzfreien Ylids (3) im präparativen Maßstab ist die Verwendung protoneninaktiver Lösungsmittel, mit denen das stark basische Ylid kein korrespondierendes Base-Säure-Paar bilden kann. Als geeignet erwies sich ein Gemisch aus Chlorbenzol und Toluol, in dem (3) hinreichend löslich ist. Es bleibt nach Abziehen des Lösungsmittels als gelbe, zwischen 115–122°C sich zersetzende Substanz zurück, die über Tage lagerfähig ist. Lösungen von (3) sind dagegen nur begrenzt haltbar; sie färben sich unter Abscheidung eines Wandbelages zunehmend dunkler. Die Existenz und monomere Struktur von (3) ist außer durch das ^{13}C -NMR-Spektrum durch Elementaranalyse und kryoskopische Molmassebestimmung gesichert (ber. 345.2, gef. 335). Im Massenspektrum findet sich das Molekülion ($m/e = 344$) mit seinem durch die beiden Chloratome hervorgerufenen Isotopenmuster bei einer Ionisierungsspannung von 13 eV.

Bei der Dehydrochlorierung des (Chlormethyl)triphenylphosphonium-chlorids (7) mit überschüssigem (2) entsteht das (Chlormethylen)phosphoran (8), dessen ^{31}P -NMR-Signal bei -16.9 ppm beobachtet wird. Dagegen führt die im ^{31}P -NMR-Spektrum verfolgte Umsetzung nach Gl. (d) lediglich zu einer Verbreiterung der Signale der Ausgangssubstanzen, was auf vergleichbare Basizitäten der beiden Ylidsysteme, verbunden mit einem raschen Protonenaustausch, zurückzuführen sein dürfte.



(Dichlormethylen)triphenylphosphoran (3)

3.81 g (0.01 mol) (5)^[4] und 6.7 g (0.0125 mol) (2)^[5] werden 6 h bei Raumtemperatur in 10 ml Chlorbenzol und 15 ml Toluol gerührt. Nach Absaugen (Glasfritte) und dreimaligem Auswaschen des Rückstandes [(6) und überschüssiges (2)] mit je 10 ml Toluol wird das klare Filtrat im Vakuum schonend bis zur Trockne eingeengt. Man erhält 1.9 g (55 %) (3) als gelbes Pulver, das sich erneut monomer in Toluol lösen lässt.

Eingegangen am 24. Februar 1976 [Z 435]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 7533-52-0 / (3): 6779-08-4 / (5): 57212-38-1 / (6): 58513-98-7 /
(7): 5293-84-5 / (8): 29949-92-6 / (9): 1031-15-8 / (10): 3487-44-3 /
³¹P: 7723-14-0.

24725-0

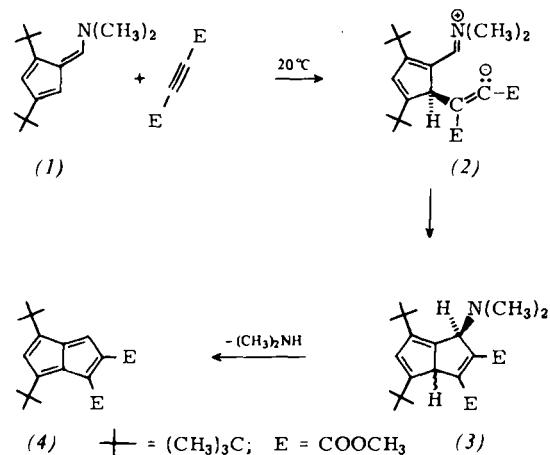
- [1] A. J. Speziale, G. J. Marco u. K. W. Ratts, J. Am. Chem. Soc. 82, 1260 (1960); A. J. Speziale u. K. W. Ratts, ibid. 84, 854 (1962).
 - [2] R. Rabinowitz u. R. Marcus, J. Am. Chem. Soc. 84, 1312 (1962); R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H. D. Wihler u. H. Veltmann, Chem. Ber. 109, 58 (1976); vgl. R. Appel, Angew. Chem. 87, 863 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 801 (1975).
 - [3] R. Appel, vorgetragen beim 25. IUPAC-Kongreß in Jerusalem am 10. Juli 1975.
 - [4] R. Appel u. W. Morbach, noch unveröffentlicht.
 - [5] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen u. McKelvie, J. Am. Chem. Soc. 83, 3539 (1961).

[6+2]-Cycloadditionsreaktionen von Pentafulvenen. Eine einfache Pentalen-Synthese^[**]

Von Klaus Hafner und Minoru Suda^[*]

Alle bisher bekannt gewordenen Synthesen des Pentalens und seiner Derivate erfordern mehrere Reaktionsschritte sowie oftmals die Isolierung wenig beständiger Zwischenstufen^[1]. Wir fanden in der [6+2]-Cycloaddition^[2] von 6-Dimethylamino-fulvenen mit elektronenarmen Acetylen-Derivaten eine einfache und bei 20°C als „Eintopfreaktion“ durchführbare Synthese von Pentalenen.

Während 6-Dimethylamino-fulven mit Acetylendicarbon-säure-dimethylester bei 20°C in Benzol eine Michael-Addition eingeht^[3], vereinigt sich 1,3-Di-*tert*-butyl-6-dimethylamino-fulven (1)^[4] mit dem Alkin unter den gleichen Reaktionsbedingungen vermutlich über die dipolare Zwischenstufe (2) und deren Cyclisierungsprodukt (3) zum thermisch und an der Luft stabilen 4,6-Di-*tert*-butyl-pentalen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (4) (Ausb. 44%, blaue Blättchen vom Fp = 120–121°C).

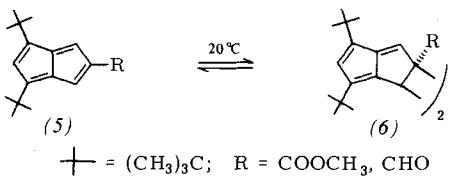


Das Elektronenspektrum von (4) (in *n*-Hexan) gleicht dem des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-pentalens^[1], jedoch bewirken die Estergruppen eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Maximums um 70 nm [$\lambda_{\text{max}} = 259$ ($\log \epsilon = 4.29$), 357 (3.71), 668 nm (2.36)]. Das die Konstitution von (4) beweisende 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃) besteht aus sechs Singulets, von denen je zwei den beiden Ringprotonen [$\tau = 3.85$ (H-3) und 5.07 (H-5)], den Ester-Methylprotonen ($\tau = 6.24$ und 6.36) und den *tert*-Butylprotonen ($\tau = 8.96$ und 9.02) zuordnen sind. Die Lage des H-5-Signals bei vergleichsweise hohem Feld weist auf einen paramagnetischen Ringstrom in (4) hin. Das ¹³C-NMR-Spektrum von (4) (in CDCl₃) zeigt für die Ring-C-Atome je ein Signal bei $\delta = 129.3$ (C-5), 134.7 (C-3), 135.1, 135.9 (C-1, C-2), 141.6, 143.7 (C-6a, C-3a), 161.7 und 162.9 (C-4, C-6) sowie je vier Signale für die *tert*-Butyl-C-Atome bei $\delta = 27.9$, 28.6 (CH₃), 33.0 und 34.9 (quart. C) und für die Ester-C-Atome bei $\delta = 51.3$ und 51.9 (CH₃O) sowie 167.4 und 173.0 (C=O). Im Gegensatz zu Pentalen und dessen einfachen Alkyl-Derivaten^[5] zeigt (4), ebenso wie 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalen^[1], auch bei erhöhter Temperatur keine Tendenz zur Dimerisierung^[6].

Mit Propiolsäure-methylester oder Propiolaldehyd liefert (1) in ca. 40% Ausbeute die Pentalen-Derivate (5), die bei

[*] Prof. Dr. K. Hafner und Dr. M. Suda
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 15, 6100 Darmstadt

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



Raumtemperatur mit ihren Dimeren (6) im Gleichgewicht stehen. Eine Untersuchung dieser Gleichgewichtsreaktion ist im Gang.

4,6-Di-tert-butyl-pentalen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (4)

Zu einer Lösung von 1.17 g (5.0 mmol) (1) in 50 ml wasserfreiem Benzol gibt man bei Raumtemperatur 1.50 g (10.6 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester. Nach ca. 2 h wird die grüne Reaktionslösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand an Kieselgel 60 (Merck) mit *n*-Hexan/Ether (10 : 1) chromatographiert. Das Eluat der vorlaufenden blauen Zone wird bei Raumtemperatur im Vakuum weitgehend eingengegt und der Rückstand auf -70°C abgekühlt. Die dabei ausfallenden feinen blauen Kristalle werden abgesaugt; man isoliert 0.73 g (44 %) analysenreines (4), das durch Umkristallisation aus *n*-Hexan als blaue Blättchen vom Fp = 120-121°C erhalten wird.

Eingegangen am 4. März 1976 [Z 434]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 58832-18-1 / (4): 58832-19-2 /

Acetylendicarbonsäuredimethylester: 762-42-5.

- [1] K. Hafner u. H. U. Süss, Angew. Chem. 85, 626 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 575 (1973); zit. Lit.
 - [2] Über eine [6+2]-Cycloaddition des 6,6-Dicyclopentylfulvens mit Tetra-cyanoethylen berichten A. Cornelis u. P. Laszlo, J. Am. Chem. Soc. 97, 244 (1975). [6+4]-Cycloadditionen von 6-Aminofulvenen: M. Sato, S. Ebine u. J. Tsunetsugu, Tetrahedron Lett. 1974, 2769; T. Sasaki, K. Kanematsu u. K. Kataoka, J. Org. Chem. 40, 1201 (1975); vgl. auch K. N. Houk, Acc. Chem. Res. 8, 361 (1975).
 - [3] F. Schmidt, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1971; vgl. auch K. Hafner, Pure Appl. Chem. Suppl. Vol. 2, 1 (1971).
 - [4] Dargestellt in Analogie zu 6-Dimethylamino-fulven (Org. Synth. 47, 52 (1967)) aus Lithium-1,3-di-tert-butyl-cyclopentadienid und Methoxy-methylen-dimethylammonium-monomethylsulfat in Ether/Dichlormethan (1:1) bei 0°C: gelbe Nadeln vom $F_p = 116\text{--}118^\circ\text{C}$; Ausb. 51 % (H. U. Süss, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1976).
 - [5] K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke u. R. Kaiser, Angew. Chem. 85, 362 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 337 (1973).
 - [6] Eine Röntgen-Strukturanalyse von (4) wird von Prof. H. J. Lindner (Darmstadt) durchgeführt.

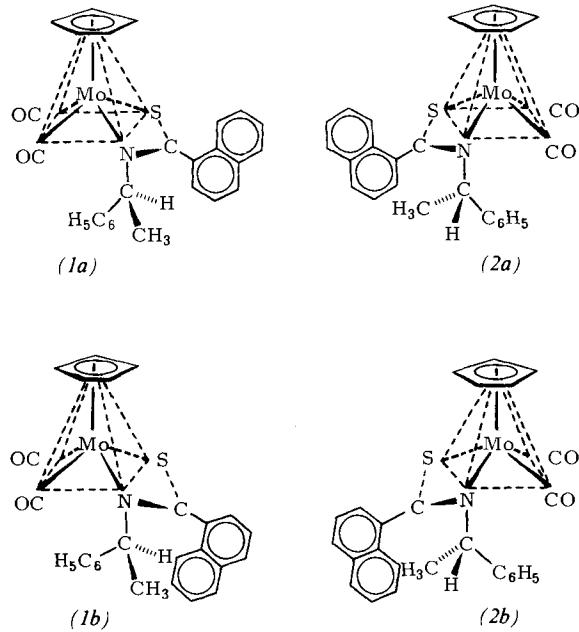
1-Naphthyl-Rotation und metallzentrierte Umlagerung in quadratisch-pyramidalen Molybdän-Komplexen^[1]

Von Henri Brunner und Joachim Wachter^[*]

In den Thioamid-Komplexen $C_5H_5(CO)_2MoSC(R)NR^*$ ist das Mo-Atom ein Asymmetriezentrum^[2]. Mit $R^* = (S)\text{-}\alpha\text{-Phenylethyl}$ ergeben sich Diastereomerenpaare, die sich trennen lassen^[2, 3]. Bei höheren Temperaturen wandeln sich die Diastereomere in intramolekularen Reaktionen 1. Ordnung ineinander um^[2, 4].

Während in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe mit $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ und C_6H_5 für jedes Diastereomerenpaar nur zwei

C_5H_5 -Singuletts und zwei CH_3 -Doubletts zu beobachten sind^[5], verdoppelt sich die Anzahl der Signale bei der Verbindung mit $R = 1$ -Naphthyl. Dies ist darauf zurückzuführen, daß jede Mo-Konfiguration (1) und (2) zwei Atropisomere (1a)/(1b) und (2a)/(2b) mit unterschiedlicher Stellung der 1-Naphthylreste bildet^[6].



Die vier Isomere entstehen bei der Umsetzung von C₅H₅Mo(CO)₃Cl mit (S)-(-)-N-(α -Phenylethyl)-1-naphthoësäurethioamid in Pyridin bei 130°C. Durch fraktionierende Kristallisation aus Ether/Pentan (10:1) können die Konfigurationsisomere (1) und (2) optisch rein erhalten werden^[5]. Das schwerlösliche Isomer (1) ($[\alpha]_{D}^{20} = -4035^\circ$; 0.3 mg/ml in Toluol) enthält im ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz) bei -10°C in CDCl₃ zwei C₅H₅-Signale bei $\tau = 4.38$ und 4.46 [Isomerenverhältnis (1a):(1b) = 81:19]. Die C₅H₅-Signale des leichtlöslichen Isomers (2) ($[\alpha]_{D}^{20} = +3135^\circ$; 0.5 mg/ml in Toluol) liegen bei $\tau = 5.05$ und 5.08 [Isomerenverhältnis (2a):(2b) = 64:36]. Die Aufspaltungen und Intensitätsverhältnisse der Methyldsignale entsprechen denen der C₅H₅-Signale.

Bei 25°C in CDCl₃-Lösung nimmt die Intensität der C₅H₅-Signale von optisch reinem (2) langsam ab; gleichzeitig wachsen die C₅H₅-Signale von (1), bis sich bei einem Verhältnis von (1):(2)=13:87 das Epimerisierungsgleichgewicht eingestellt hat. Aus der Zeitabhängigkeit der Integrale (51 Messungen)^[7] ergeben sich die Geschwindigkeitskonstanten $k_{(1)\rightarrow(2)}=5.36\cdot10^{-5}\pm0.66\cdot10^{-6}\text{ s}^{-1}$ und $k_{(2)\rightarrow(1)}=9.19\cdot10^{-6}\pm0.23\cdot10^{-6}\text{ s}^{-1}$ sowie die Aktivierungsenthalpien $\Delta G_{(1)\rightarrow(2)}^{\ddagger}=23.3\pm0.1\text{ kcal/mol}$ und $\Delta G_{(2)\rightarrow(1)}^{\ddagger}=24.3\pm0.1\text{ kcal/mol}$. Mit $184\pm2\text{ min}$ liegt die Halbwertszeit für die Annäherung an das Gleichgewicht (1)↔(2) im Bereich der Epimerisierungsgeschwindigkeiten anderer Thioamid-Komplexe^[5]. Der beobachtete Prozeß wird daher der Konfigurationsänderung am Mo-Atom zugeschrieben.

Beim Erwärmern von (1) oder (2) in Toluol-Lösung stellt sich rasch das Epimerisierungsgleichgewicht ein ($\tau_{1/2}$ bei 60°C etwa 1.5 min, extrapoliert). Gleichzeitig verbreitern sich die C₅H₅-Signale. Bei 63°C kommt es für das im Gleichgewicht dominierende Isomer (2) zur Koaleszenz; bei 80°C erhält man für die C₅H₅-Signale von (1) und (2) je ein Singulett, für die Methylsignale je ein Dublett. Die Geschwindigkeitskonstanten $k_{(2a) \rightarrow (2b)} = 2.31 \pm 1 \text{ s}^{-1}$ und $k_{(2b) \rightarrow (2a)} = 4.32 \pm 1 \text{ s}^{-1}$ sowie die Aktivierungsenthalpien $\Delta G_{(2a) \rightarrow (2b)}^{\circ} = 19.2 \pm 0.3$

[*] Prof. Dr. H. Brunner und Dipl.-Chem. J. Wachter
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, 8400 Regensburg 2