

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 eingeeengt 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 Methoxymethylen-dimethylammonium-monomethylsulfat in Ether/Dichlormethan (1 : 1) bei 0°C: gelbe Nadeln vom Fp=116–118°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.

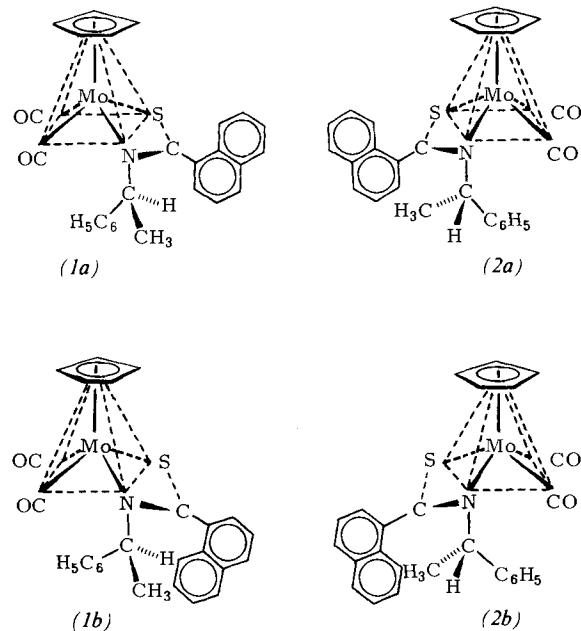
1-Naphthyl-Rotation und metallzentrierte Umlagerung in quadratisch-pyramidalen Molybdän-Komplexen^[1]

Von Henri Brunner und Joachim Wachter^[*]

In den Thioamid-Komplexen $C_5H_5(CO)_3MoSC(R)NR^*$ 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 Diastereomeren in intramolekularen Reaktionen 1. Ordnung ineinander um^[2, 4].

Während in den 1H -NMR-Spektren der Komplexe mit $R=H, CH_3$ und C_6H_5 für jedes Diastereomerenpaar nur zwei

C_5H_5 -Singulets und zwei CH_3 -Doublets zu beobachten sind^[5], verdoppelt sich die Anzahl der Signale bei der Verbindung mit $R=1\text{-Naphthyl}$. 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 $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ mit (*S*)-(—)- N -(α -Phenylethyl)-1-naphthoethioamid 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 $CDCl_3$ zwei C_5H_5 -Signale bei $\tau = 4.38$ und 4.46 [Isomerenverhältnis (1a):(1b) = 81:19]. Die C_5H_5 -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 C_5H_5 -Signale.

Bei 25°C in $CDCl_3$ -Lösung nimmt die Intensität der C_5H_5 -Signale von optisch reinem (2) langsam ab; gleichzeitig wachsen die C_5H_5 -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 $k_{(1) \rightarrow (2)} = 5.36 \cdot 10^{-5} \pm 0.66 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ und $k_{(2) \rightarrow (1)} = 9.19 \cdot 10^{-6} \pm 0.23 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ sowie die Aktivierungsenthalpien $\Delta G_{(1) \rightarrow (2)}^{\ddagger} = 23.3 \pm 0.1$ kcal/mol und $\Delta G_{(2) \rightarrow (1)}^{\ddagger} = 24.3 \pm 0.1$ kcal/mol. Mit 184 ± 2 min liegt die Halbwertszeit für die Annäherung an das Gleichgewicht (1) \rightleftharpoons (2) im Bereich der Epimerisierungsgeschwindigkeiten anderer Thioamid-Komplexe^[5]. Der beobachtete Prozeß wird daher der Konformationsänderung am Mo-Atom zugeschrieben.

Beim Erwärmen 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 C_5H_5 -Signale. Bei 63°C kommt es für das im Gleichgewicht dominierende Isomer (2) zur Koaleszenz; bei 80°C erhält man für die C_5H_5 -Signale von (1) und (2) je ein Singulett, für die Methyldsignale je ein Doublett. Die Geschwindigkeitskonstanten $k_{(2a) \rightarrow (2b)} = 2.31 \pm 1 s^{-1}$ und $k_{(2b) \rightarrow (2a)} = 4.32 \pm 1 s^{-1}$ sowie die Aktivierungsenthalpien $\Delta G_{(2a) \rightarrow (2b)}^{\ddagger} = 19.2 \pm 0.3$ kcal/mol.

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

kcal/mol und $\Delta G_{(2b) \rightarrow (2a)}^{\ddagger} = 18.8 \pm 0.3$ kcal/mol wurden mit Hilfe folgender Parameter berechnet^[8]: Koaleszenztemperatur $T_c = 336 \pm 2$ K, Eigenbreite $b_E = 0.6$ Hz, chemische Verschiebung $\Delta v = 2.63$ Hz (auf die Koaleszenztemperatur extrapoliert), Gleichgewichtskonstante $K = 0.55 \pm 0.05$. Dieser Prozeß wird der 1-Naphthyl-Rotation in (2) zugeordnet. Wegen der wesentlich geringeren Intensität seiner C_5H_5 -Signale sind die Werte für (1) nicht genau zu ermitteln.

Im Gegensatz zum 1-Naphthyl-Komplex (1)/(2) ist beim 2-Naphthyl-Komplex keine Rotationsbehinderung nachweisbar. Jedes Diastereomer zeigt nur ein C_5H_5 -Signal, das auch beim Abkühlen in $[D_8]$ -Toluol-Lösung auf -80°C nicht aufspaltet.

Eingegangen am 24. Februar 1976 [Z 436]

- [1] Optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe, 38. Mitteilung. Wir danken Herrn T. Burgemeister für die Aufnahme der 90-MHz-Spektren. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der Dynamit Nobel danken wir für (S)-(-)- α -Phenylethylamin. – 37. Mitteilung: H. Brunner, W. A. Herrmann u. J. Wachter, J. Organomet. Chem. 107, C 11 (1976).
- [2] H. Brunner, Top. Curr. Chem. 56, 67 (1975).
- [3] H. Brunner u. W. A. Herrmann, Chem. Ber. 105, 3600 (1972).
- [4] H. Brunner u. W. A. Herrmann, Chem. Ber. 106, 632 (1973).
- [5] H. Brunner u. J. Wachter, Chem. Ber., im Druck.
- [6] Die Konfigurationszuordnungen im Schema sind willkürlich.
- [7] Programm KIN 2 (Fortran); U. Kölle, Dissertation, Universität Heidelberg 1969.
- [8] H. Kessler, Angew. Chem. 82, 227 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 219 (1970).

Wechselwirkung der Walsh-Orbitale in Bicyclopropyl^[1]

Von Peter Asmus und Martin Klessinger^[*]

Das Ausmaß der konjugativen Wechselwirkung zwischen den Walsh-Orbitalen von Bicyclopropyl ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen^[2]. Sterisch fixierte Bicyclopropyle, bei denen sich die ersten vier PE-Banden den Kombinationen ω_{as}^- , ω_s^- , ω_s^+ und ω_{as}^+ der Walsh-Orbitale der beiden Cyclopropaneinheiten zuordnen lassen^[1, 3], liefern Werte für die Wechselwirkung, aus denen sich nicht abschätzen läßt, wie weit sie durch Substituenteneffekte und sterische Effekte gegenüber den Werten des unsubstituierten Bicyclopropyls verändert sind. Daß diese Effekte beachtlich sein können, zeigen die Ergebnisse für die analogen *exo*-Dimethylenverbindungen, wo $\beta \approx -1.90$ eV gegenüber $\beta = -2.40$ eV beim unsubstituierten Butadien gefunden wird^[4].

Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen des unsubstituierten Bicyclopropyls werden dadurch erschwert, daß allein im Bereich von ca. 9–11 eV acht Ionisierungen aus Kombinationen der Walsh-Orbitale der im Gaszustand etwa im Verhältnis 40 : 60 vorliegenden *trans*- ($\phi = 180^\circ$) und *gauche*-Konformation ($\phi = 35–40^\circ$)^[5] zu erwarten sind. Doch ist uns jetzt eine Analyse des PE-Spektrums von unsubstituiertem Bicyclopropyl^[6] durch den Vergleich mit den Spektren sterisch fixierter Bicyclopropyle und den Ergebnissen von MINDO/2-Rechnungen gelungen. Auf diese Weise läßt sich zeigen, daß die stark konformationsabhängige konjugative Wechselwirkung der Walsh-Orbitale gemessen an der Orbitalaufspaltung im Bicyclopropyl ($\Delta I_{as} = 2.3–2.5$ eV) etwa gleich groß ist wie die Wechselwirkung der π -Orbitale der Doppelbindungen im Butadien ($\Delta I = 2.45$ eV), während die Substituenteneffekte in den 1,1'-disubstituierten sterisch fixierten Bicyclopropyl-derivaten diese Wechselwirkung erheblich verringern.

[*] Prof. Dr. M. Klessinger und Dipl.-Chem. P. Asmus
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, 4400 Münster

Aus den nach der MINDO/2-Methode^[7] in Abhängigkeit vom Diederwinkel ϕ berechneten Energien der Walsh-Orbitale des unsubstituierten Bicyclopropyls und des 1,1'-Dimethylbicyclopropyls geht hervor, daß erstens beim unsubstituierten Bicyclopropyl die Aufspaltung $\Delta I_{as} = I(\omega_{as}^+) - I(\omega_{as}^-)$ für die *cis*-Konformation etwas größer sein sollte als für die *trans*-Konformation, daß zweitens für Diederwinkel zwischen 0 und 80° entsprechend der Winkelabhängigkeit des Resonanzintegrals β die Aufspaltung durch die Beziehung

$$\Delta I_{as} = \Delta I_{as}^0 \cos \phi$$

gegeben ist, und daß schließlich in der *cis*-Konformation die Alkylierung – ähnlich wie im Butadiensystem – neben einer Destabilisierung aller Orbitale eine Verringerung von ΔI_{as} um etwa 0.4 eV bewirkt.

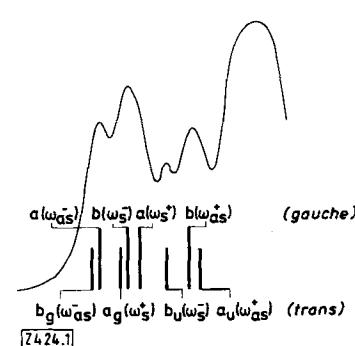
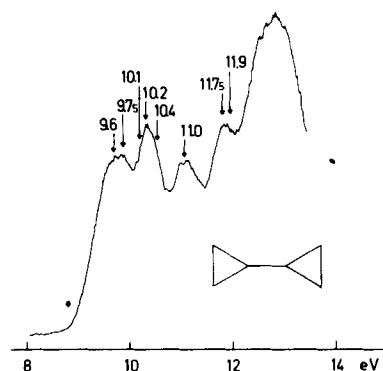


Abb. 1. PE-Spektrum von Bicyclopropyl, mit einem PS-16-Gerät der Perkin-Elmer Ltd. (Xe/Ar-Eichung) gemessen (oben) und für *gauche/trans* $\approx 60:40$ berechnet (unten).

In Abbildung 1 ist das aufgrund der MINDO/2-Ergebnisse unter Annahme von Lorentz-Kurven der Halbwertsbreite 0.5 eV für ein Konformerengemisch der angegebenen Zusammensetzung zu erwartende PE-Spektrum dem gemessenen Spektrum gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist so gut, daß die darauf beruhende Zuordnung plausibel erscheint. Aus diesen Daten folgt für die *trans*-Konformation des unsubstituierten Bicyclopropyls eine Aufspaltung $\Delta I_{as}(\text{trans}) = 2.32$ eV, entsprechend einem HMO-Resonanzintegral $\beta = -1.74$ eV, das sich sehr gut in die durch die Werte $\beta = -2.45$ eV für das *trans*-Butadien^[8a] und $\beta = -2.1$ eV für die *trans*-Form von Vinylcyclopropan^[8b] gegebene Reihe einordnet. Mit der cos-Beziehung errechnet sich aus $\Delta I_{as}(\text{gauche}) = 2.00$ eV der Wert $\Delta I_{as}(\text{cis}) \approx 2.5$ eV, entsprechend $\beta \approx -1.9$ eV. Der Vergleich mit den sterisch fixierten 1,1'-disubstituierten Bicyclopropyle zeigt, daß ähnlich wie bei den *exo*-Dimethylenverbindungen^[9] der β -Wert dem Betrage nach sowohl durch den