

ragt in den zwölfgliedrigen Ring hinein, so daß es von beiden N-Atomen nahezu gleich weit entfernt ist und der Abstand zu C(17) nur 2.97 Å beträgt. Die Verzerrung der C₂-Propeller-Konformation (4), durch welche die C₂-Achse aufgehoben wird, ist zweifellos auf Konjugationsanforderungen zurückzuführen, die durch eine planare Orientierung der Stilben-Gruppierung befriedigt werden können. Die Bindungswinkel [129° bei C(11) und 126° bei C(12)] sind dem Mittelwert von 126.2°^[4] bei *trans*-Stilben sehr ähnlich. Der Rest des Moleküls bildet eine unsymmetrische Anordnung um die *trans*-Olefinbindung mit Torsionswinkeln von 32° [C(10a)—C(11)] und 17° [C(12)—C(12a)].

Das ¹H-NMR-Spektrum der *N,N'*-Dibenzylverbindung (3) in CDCl₃ zeigt bei 20°C ein AB-System (τ_A = 5.30, τ_B = 5.47, J_{AB} = 14.8 Hz) für die *N*-Benzyl-Methylenprotonen. In CD₃SOCD₃ koaleszierte das AB-System beim Erwärmen auf 134°C zu einem Singulett. Die aus der Koaleszenztemperatur errechnete Geschwindigkeitskonstante $k = 94.5 \text{ s}^{-1}$ ^[5] entspricht ΔG[‡] = 20.4 kcal/mol für die Ringinversion. Am wahrscheinlichsten ist eine C₂—P⇌C₂—P*-Inversion, wenn man annimmt, daß (3) wie (2) die Propeller-Konformation (4) bevorzugt.

Eingegangen am 27. November 1975,
in gekürzter Form am 7. April 1976 [Z 451]

CAS-Registry-Nummern:

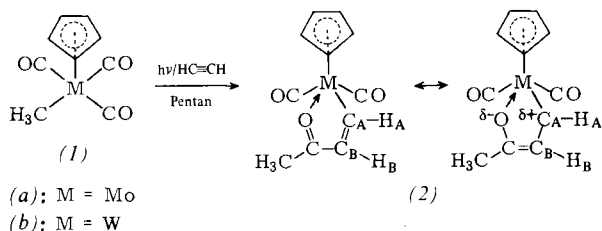
(1): 59247-24-4 / (2): 59247-25-5 / (3): 59247-26-6.

- [1] W. D. Ollis, J. A. Price, J. S. Stephanatou u. J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 87, 169 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 169 (1975); W. D. Ollis, J. F. Stoddart u. I. O. Sutherland, *Tetrahedron* 30, 1903 (1974).
- [2] W. D. Ollis, J. S. Stephanatou, J. F. Stoddart u. A. G. Ferrige, *Angew. Chem.* 88, 223 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 223 (1976).
- [3] Die Umsetzung von *o*-Phenylendiamin mit dem Dichlorid der *trans*-Stilben-2,2'-dicarbonsäure [P. Ruggli u. R. E. Meyer, *Helv. Chim. Acta* 5, 28 (1922)] in Benzol bei Raumtemperatur ergab das Bis lactam (1) (39% Ausb., Fp = 270–271°C). Durch *N*-Methylierung von (1) (CH₃I; NaH; DMSO) entstand das *N,N'*-Dimethyl-Derivat (2) (94%, Fp = 246.5–247.5°C). Die *N*-Benzylierung von (1) (C₆H₅—CH₂Br; NaH; DMSO) führte zu (3), (53%, Fp = 203–205°C).
- [4] C. J. Finder, M. G. Newton u. N. L. Allinger, *Acta Crystallogr. B* 30, 411 (1974).
- [5] W. D. Ollis u. J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1976, 926.

Photochemische Addition von Acetylen an Tricarbonyl(η-cyclopentadienyl)methylmolybdän und -wolfram

Von Helmut Guido Alt^[*]

Die Bestrahlung von Übergangsmetallcarbonylen in Gegenwart potentieller Liganden führt in der Regel unter Abspaltung einer CO-Gruppe zu Substitutionsprodukten^[1]. Hier wird über eine photo-induzierte *Addition* von Acetylen an C₅H₅M(CO)₃CH₃ (1) (M = Mo, W) berichtet, bei der metallocyclische Komplexe des Typs (2) entstehen.



[*] Dr. H. G. Alt
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

Bei der UV-Bestrahlung einer Pentanlösung von (1) unter gleichzeitigem Durchleiten von gasförmigem Acetylen entsteht als Hauptprodukt eine rote, diamagnetische Verbindung (2) der formalen Zusammensetzung C₅H₅M(CO)₂(C₂H₂COCH₃) (M = Mo, W). Nach der Stöchiometrie der Reaktion war erwartet worden, daß (2) neben einer σ-gebundenen Acetylgruppe einen π-gebundenen Acetylen-Liganden enthalten sollte. Komplexe des Typs C₅H₅M(CO)₂(L)(COCH₃) (M = Cr, Mo, W) werden in der Tat gebildet, wenn C₅H₅M(CO)₃CH₃ photochemisch oder thermisch mit Liganden L (z. B. Triphenylphosphan, Trimethylphosphit) umgesetzt wird^[2]. Die spektroskopische Charakterisierung von (2) läßt jedoch erkennen, daß Acetylen nicht einfach als einzähniger π-Ligand (L) in den Komplex eingetreten ist.

Die spektroskopischen Befunde sind mit der Bildung eines fünfgliedrigen, metallocyclischen Rings in (2a) und (2b) in Einklang. Im IR-Lösungsspektrum (in Pentan) treten jeweils zwei ν(C≡O)-Absorptionen (1980, 1905 bzw. 1972, 1897 cm⁻¹) auf, die den beiden terminalen CO-Liganden entsprechen. Im Festkörperspektrum (KBr) findet sich eine neue Bande bei 1488 bzw. 1470 cm⁻¹, die einer ketonischen C=O-Valenzschwingung zugeordnet wird^[3].

Die ¹H-NMR-Spektren zeigen für die C₅H₅- und die CH₃-Protonen jeweils ein Singulett. Die „Acetylen“-Signale sind sehr stark zu niederem Feld verschoben und in ein AB-System aufgespalten; das Dublett bei niedrigem Feld wird dem Proton H_A zugeordnet. Aus der Differenz der chemischen Verschiebungen von H_A und H_B (Δδ ≈ 5 ppm) folgt, daß sich die beiden Protonen der C₂H₂-Einheit in sehr unterschiedlicher Umgebung befinden. Ähnlich stark entschirmte Protonen werden auch beim formalen Acetylen-Komplex Mo(S₂PR₂)₂(CO)(C₂H₂)^[4] gefunden, bei dem das Vorliegen eines metallocyclischen Dreirings diskutiert wird. Die Kopplungskonstanten J(H_AH_B) in (2a) und (2b) sind charakteristisch für cis-ständige olefinische Protonen. Messungen an (2b) in [D₈]-Toluol zeigen bis 110°C keine Veränderung des AB-Systems, die auf eine gehinderte Rotation des Acetylen-Liganden hinweisen würde^[5].

¹H-NMR-Spektren (in [D₆]-Aceton; alle δ-Werte in ppm rel. TMS int.)

	δ(C ₅ H ₅)	δ(CH ₃)	δ(C ₂ H ₂)	J(H _A H _B) [Hz]
(1a)	5.59	0.36	—	—
(1b)	5.72	0.42	—	—
(2a)	5.59	2.43	12.01, 7.20	8.6
(2b)	5.70	2.46	12.20, 7.20	9.6

¹³C-NMR-Spektren (in [D₆]-Aceton; alle δ-Werte in ppm rel. TMS int.)

	δ(M—CO)	δ(C ₂ H ₂)[C _A , C _B]	δ(C=O)	δ(C ₅ H ₅)	δ(CH ₃)
(2a)	248.35	247.05, 131.73	201.96	93.75	24.38
(2b)	239.18	237.67, 131.72	200.02	92.89	22.98

Die außerordentlich starke Polarisierung der beiden olefinischen Kohlenstoffe in (2) wird auch durch das ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt, das ferner für (2b) neben der ¹³C-¹⁸³W-Kopplung der beiden terminalen CO-Liganden (154 Hz) noch eine ¹³C-¹⁸³W-Kopplung des α-ständigen C-Atoms des Fünf-rings mit dem Zentralmetall (73 Hz) zeigt. Zusammen mit den chemischen Verschiebungen kann damit eine zweifelsfreie Zuordnung von C_A und C_B getroffen werden.

Die Photoreaktionen von (1) mit Methylacetylen, Phenylacetylen und Diphenylacetylen führen ebenfalls zu metallocyclischen Komplexen^[2b].

Arbeitsvorschrift:

Alle Operationen werden unter Argon-Schutz und mit wasserfreien Solventien durchgeführt. Man bestrahlt 3 mmol (1)

in 300 ml Pentan 30 min mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanovia L-450 W) und leitet dabei einen schwachen Acetylenstrom durch die Reaktionslösung. Die so entstehende dunkelrotbraune Suspension wird eingengt und der ölige Rückstand in Benzol an Kieselgel chromatographiert. Die erste (rote) Zone enthält (1) und geringe Anteile eines noch unbekannten Nebenprodukts, die zweite (orange) Zone den Komplex (2). Umkristallisation aus Pentan bei -79°C ergibt analysenreine, kirschrote Kristalle. Ausbeute: 0.077 g (9%) (2a), Fp = 65°C ; 0.056 g (5%) (2b), Fp = 74°C .

Eingegangen am 28. Juni, in veränderter Form am 12. Oktober 1976 [Z 539]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 12082-25-6 / (1b): 12082-27-8 /
(2a): 60410-65-3 / (2b): 60410-66-4 / $\text{HC}\equiv\text{CH}$: 74-86-2 /
 ^{13}C : 14762-74-4.

- [1] E. Koerner von Gustorf u. F. W. Grevels, Fortschr. Chem. Forsch. 13, 366 (1969); M. Wrighton, Chem. Rev. 74, 401 (1974).
- [2] a) K. W. Barnett u. D. W. Slocum, J. Organomet. Chem. 44, 1 (1972); b) H. G. Alt, unveröffentlicht.
- [3] Ein Beweis für diese Annahme gelang inzwischen am analogen 2-Butin-Komplex: J. L. Davidson, M. Green, J. Z. Nyathy, C. Scott, F. G. A. Stone, A. J. Welch u. P. Woodward, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 714.
- [4] J. W. McDonald, J. L. Corbin u. W. E. Newton, J. Am. Chem. Soc. 97, 1970 (1975).
- [5] M. Herberhold, H. Alt u. C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. 42, 413 (1972); J. A. Segal u. B. F. G. Johnson, J. Chem. Soc. Dalton 1975, 1990.

Partielle asymmetrische Diels-Alder-Reaktion mit einer α -Chlornitrosoverbindung

Von Helmut Nitsch und Günter Kresze^[*]

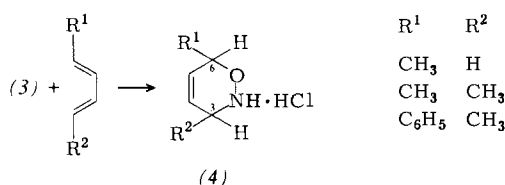
Bei nicht katalysierten Diels-Alder-Reaktionen offenkettiger oder cyclischer Diene mit Acryl-, Fumar- oder Glyoxylsäureestern optisch aktiver Alkohole sind die optischen Ausbeuten im allgemeinen niedrig ($\leq 13\%$). Wir berichten hier über ein Heterodienophil, dessen Cycloadditionen mit 1,3-Dienen stereoselektiver sind.

Das Oxim (2) (Fp = 140°C) des 2-Oxo-*trans*-dekalin-9-carbonitrils (1)^[1] gibt mit *tert*-Butylhypochlorit ein 2-Chlor-2-nitroso-dekalin-9-carbonitril (3) (Fp = 69°C ; Ausbeute 60%), in dem die NO-Gruppe die axiale Lage einnimmt^[2].



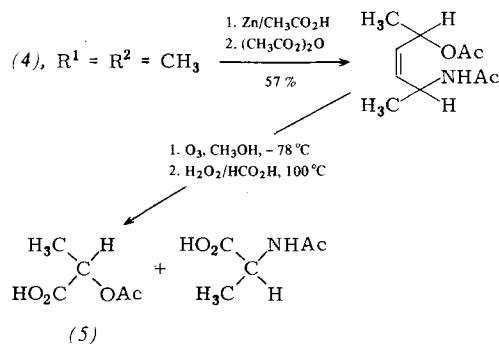
(1), X = O
(2), X = NOH

Diese Verbindung reagiert langsam, aber mit sehr guten Ausbeuten mit überschüssigen 1- oder 1,4-substituierten 1,3-Dienen in Methanol unter Abspaltung des Dekalin-Systems zu den Addukten (4).



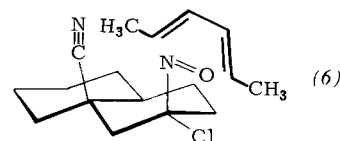
[*] Dr. H. Nitsch und Prof. Dr. G. Kresze
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

(1) kann über sein Menthoxycarbonylhydrazon in die Antipoden gespalten werden^[3]; (+)-(1), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +82.5^{\circ}$ (Ethanol, $c = 0.831$) hat nach dem Vorzeichen seines Cotton-Effektes ($\Delta\epsilon = +1.45$ bei 290.5 nm) 9R,10S-Konfiguration. Aus (+)-(1) gewonnenes (-)-(2S,9R,10S)-(3), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -125^{\circ}$ (Ethanol, $c = 0.480$) reagiert (20°C , 7 d) mit *trans,trans*-2,4-Hexadien mit 83% Ausbeute zu optisch aktivem (4), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, dessen freie Base, Kp = $32^{\circ}\text{C}/1.5\text{ Torr}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -25.9^{\circ}$ (CH_2Cl_2 , $c = 0.71$) zeigt.



Beim Abbau von (4), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, auf dem im Formelschema gezeigten Weg entsteht ein Säuregemisch, aus dem sich durch Chromatographie an Kieselgel *O*-Acetylmilchsäure (5) abtrennen läßt, deren Methylester nach Destillation (Kp = $51^{\circ}\text{C}/27\text{ Torr}$) $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -23.1^{\circ}$ (Acetonitril, $c = 0.735$) besitzt. Dies entspricht einer optischen Reinheit von 39% und der *S*-Konfiguration an C-6 in (4).

Für den Übergangszustand aus (3) und dem Dien kommen wegen der Sperrigkeit und Starrheit von (3) nur wenige Modelle in Frage. Der gefundenen Bevorzugung der 3R,6S-Konfiguration in (4) entspricht am besten der Vorschlag (6). Die



angenommene Bevorzugung der Lage der NO-Gruppe relativ zum Dekalingerüst wird – zumindest für den kristallinen Zustand – durch die Röntgen-Strukturanalyse^[2] bestätigt.

Die optische Ausbeute der hier beschriebenen Reaktion kann durch Strukturvariation im Dienophil sicher noch verbessert werden. Diese Art der Diels-Alder-Reaktion sollte dann allgemein zur Synthese von optisch aktiven, hydrierten 1,2-Oxazinen und der vielfältigen Folgeprodukte dieser Verbindungen dienen können.

Eingegangen am 26. August 1976 [Z 545]

CAS-Registry-Nummern:

(±)-(1): 2826-99-5 / (+)-(1): 60426-95-1 / (±)-(2): 60410-91-5 /
(±)-(3): 60410-92-6 / (-)-(2S,9R,10S)-(3): 60426-96-2 /
(-)-(3R,6S)-(4), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$: 60410-90-4 /
Methylester von (-)-(5): 60426-97-3 / *tert*-Butylhypochlorit: 507-40-4 /
trans,trans-2,4-Hexadien, 5194-51-4.

- [1] M. Lasperas, A. Casadevall u. E. Casadevall, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 2580.
- [2] Ergebnis einer Röntgen-Strukturanalyse von A. Gieren u. H.-J. Siebels, Angew. Chem. 88, 802 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 12 (1976).
- [3] Spaltungsreagens: R. B. Woodward, T. H. Kohmann u. C. C. Harris, J. Am. Chem. Soc. 63, 120 (1941).