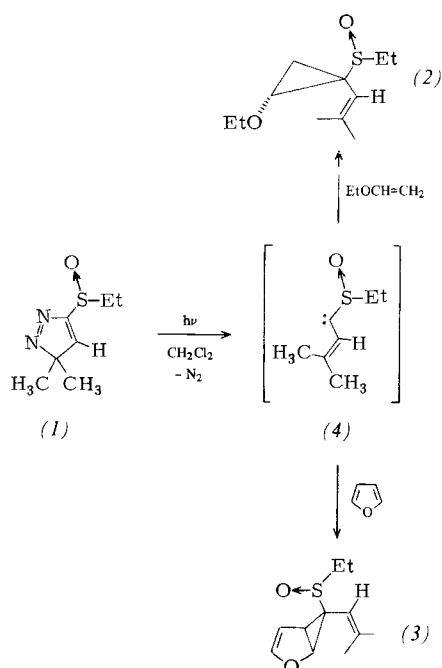


- [1] Y. B. Alakhov, A. A. Kiryushkin, V. Lipkin, Chem. Commun. 1970, 406.  
 [2] E. Wünsch, E. Jaeger, M. Deffner, R. Scharf, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 353, 1716 (1972).  
 [3] E. Jaeger, S. Knof, I. Schmidt, P. Thamm, E. Wünsch in: Abstracts of the 1<sup>st</sup> USSR-FRG-Symposium on Peptide and Protein Chemistry, Dushanbe/Tadjikistan 1976. Druck: Moskau 1976, S. 4.  
 [4] H-Trp(1'-*t*Bu)-OH (1) war bisher im Gegensatz zu anderen 1'-Alkyl- und 1'-Aralkyl-tryptophanen synthetisch nicht zugänglich; S. Yamada, T. Shiota, T. Itaya, T. Hara, R. Matsueda, Chem. Pharm. Bull. 13, 88 (1965).

## Cyclopropene als Vinylcarbenoide: intermolekulare Carben-Additionsreaktionen von Sulfinyl- und Sulfonylcyclopropenen bei Raumtemperatur<sup>[\*\*]</sup>

Von Michel Franck-Neumann und Jean-Jacques Lohmann<sup>[\*]</sup>

Der Zusammenhang zwischen Vinylmethylen<sup>[1]</sup> und Vinylcarbenen<sup>[2]</sup> einerseits und Cyclopropenen andererseits ist in letzter Zeit das Ziel zahlreicher Arbeiten gewesen. Im besonderen scheint die thermische (>150°C) oder photolytische Ringöffnung von Cyclopropenen über Vinylcarbene zu verlaufen<sup>[3]</sup>, die sich aber meistens durch intramolekulare Reaktionen stabilisieren.



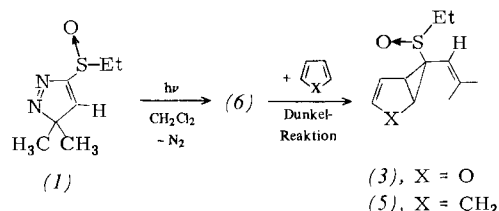
Wir haben nun bei Raumtemperatur eine Isomerisierung von Sulfinyl- und Sulfonylcyclopropenen zu den entsprechenden Vinylcarbenen feststellen können und gefunden, daß die Carbenformen als intermolekulare Cycloadditionspartner mit nucleophilen Olefinen reagieren. Belichtet<sup>[4]</sup> man das Sulfinyl-3H-pyrazol (1)<sup>[5]</sup> in Ether oder Methylenechlorid, so entweicht schnell und stöchiometrisch ein Mol Stickstoff. Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur ergibt ein komplexes Gemisch von Produkten. Belichtet man dagegen in Vinylether oder in Furan, so entstehen glatt und stereospezifisch die Produkte (2) bzw. (3).

[\*] Prof. Dr. M. Franck-Neumann, Dr. J.-J. Lohmann  
 Equipe de Recherche Associée au CNRS no 687  
 Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur  
 1, rue Blaise Pascal  
 F-67008 Strasbourg (Frankreich)

[\*\*] Wir danken der Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (Aide DGRST no 74.7.1449) für die Unterstützung dieser Arbeit.

Die Verbindung (2) isoliert man in Form eines ihrer *E-Z*-Isomere mit 75 % Ausbeute<sup>[6]</sup>. IR- und NMR-Spektren des flüssigen Produktes sind mit der vorgeschlagenen Struktur im Einklang<sup>[7]</sup>. Die *trans*-Divinylcyclopropan-Verbindung (3) (Fp=76°C, farblos) läßt sich mit 95 % Ausbeute isolieren<sup>[6]</sup>. Zweistündiges Erhitzen auf 90°C übersteht sie fast unverändert. Ihre IR- und NMR-Spektren stimmen mit der angegebenen Struktur überein<sup>[7]</sup>. Das NMR-Spektrum enthält insbesondere die für ähnliche Dihydrofuran-Derivate<sup>[8]</sup> charakteristischen Signale.

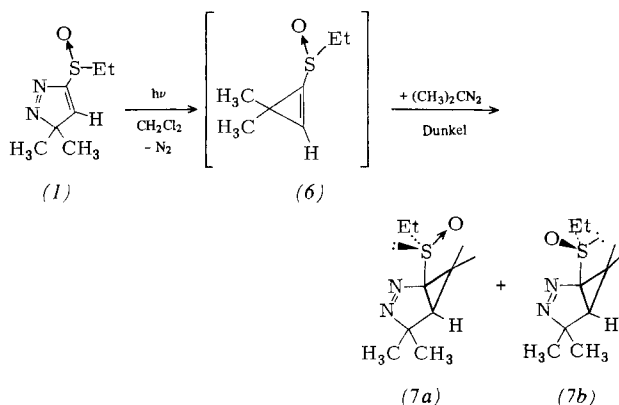
Offenbar entsteht also bei der Photolyse des 3H-Pyrazols (1) das Vinylcarben (4), das sich in Abwesenheit reaktiver Cycloadditionspartner zu einem Cyclopropan cyclisieren sollte.



Um dies mit Hilfe einer Diels-Alder-Abfangsreaktion zu prüfen, wurde das 3H-Pyrazol (1) in Methylenechlorid bei -25°C bis zur vollen Stickstoff-Abspaltung belichtet, dann die UV-Bestrahlung ausgeschaltet, und unmittelbar danach die bestrahlte Lösung mit Cyclopentadien versetzt. Nach mehrstündigem Stehen bei 5°C und Abziehen des Lösungsmittels war jedoch kein Diels-Alder-Addukt eines Cyclopropens nachweisbar, sondern neben Polymeren nur das Carben-Additionsprodukt (5) [*trans*-Divinylcyclopropan-Struktur, mit Stabilität, IR- und NMR-Spektren<sup>[7]</sup> übereinstimmend], das mit ca. 30 % Ausbeute rein isoliert werden konnte<sup>[6]</sup>. Wird der gleiche Versuch mit Furan statt Cyclopentadien ausgeführt, so entsteht wieder nur das Carben-Additionsprodukt (3), und zwar mit fast gleicher Ausbeute wie bei der Belichtung in Furan.

Das hier verantwortliche „Carbenoid“ oder sein Vorläufer besitzt also im angewendeten Temperaturbereich in verdünnter Lösung eine verhältnismäßig lange Lebensdauer, die seine direkte Identifizierung erlaubte: Eine Lösung von (1) in CCl<sub>4</sub>/DCCl<sub>3</sub> wurde bei -30°C bestrahlt und sofort nach Ende der Stickstoff-Abspaltung das 90-MHz-Fourier-NMR-Spektrum aufgenommen. Es zeigt neben den Signalen der Ethylsulfinyl-Gruppe je ein Singulett bei δ=1.33 (3H), 1.36 (3H) und 8.07 ppm (1H). Dieses Spektrum läßt sich mit der Dimethyl(sulfinyl)cyclopropan-Struktur (6) vereinbaren.

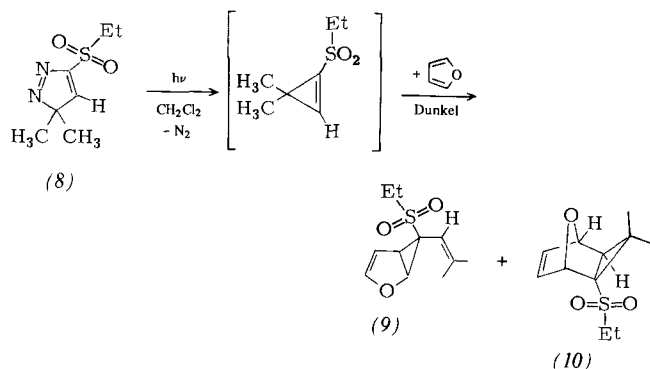
Es gelang uns dann, diese Zwischenstufe auch chemisch zu fassen: Bestrahlt man (1) in Methylenechlorid, versetzt



die Lösung unmittelbar danach mit überschüssigem Dimethyldiazomethan und läßt einige Stunden bei Raumtemperatur stehen, so isoliert man die diastereomeren Produkte (7a) und (7b) mit 23 bzw. 31 % Ausbeute.

Die Verbindungen (7a) und (7b) bilden farblose Kristalle ( $F_p = 35^\circ\text{C}$  bzw.  $53^\circ\text{C}$ ), sind photolabil und lassen sich durch präparative Dünnschichtchromatographie trennen<sup>[6]</sup>. Sie besitzen sehr ähnliche IR-, UV- und Massenspektren [ $1520\text{ cm}^{-1}$  (Azogruppe),  $1060\text{ cm}^{-1}$  (Sulfoxidgruppe);  $\lambda_{\text{max}} = 340\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 145$  (7a) und  $125$  (7b)], unterscheiden sich jedoch in ihren NMR-Spektren [vier  $\text{CH}_3$ -Singuletts und ein 1-H-Singulett zwischen  $\delta = 0.9$  und  $2.0\text{ ppm}$ , Et-SO-Gruppe von (7a) als  $\text{ABX}_3$ -Spektrum mit  $J_{\text{AB}} = 12.5\text{ Hz}$  und einer AB-Nichtäquivalenz von  $10\text{ Hz}$ , von (7b) als  $\text{AMX}_3$ -Spektrum mit  $J_{\text{AM}} = 12.5\text{ Hz}$  und einer AM-Nichtäquivalenz von  $60\text{ Hz}$ ].

Daß bei der Photolyse von (1) ein Cyclopropen entsteht, das als Vinylcarben weiterreagieren kann, zeigt auch die photolytische Untersuchung des Sulfons (8)<sup>[9]</sup>: hier ist die Reaktionsfähigkeit des Cyclopropens als Dienophil groß genug, um mit der Ringöffnung zum Vinylcarben zu konkurrieren, und entsprechend isoliert man bei der Bestrahlung in Methylenchlorid mit nachträglicher Addition von Furan die Produkte (9) [ $F_p = 40^\circ\text{C}$ , farblos] und (10) [Exocyclopropan  $J_{\text{HH}} < 0.4\text{ Hz}$ ] im Verhältnis  $1:5$ <sup>[10]</sup>.



Ob es sich hier um echte Gleichgewichte zwischen Cyclopropenen und Vinylcarbenen handelt, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Mindestens reagieren die Cyclopropene mit nucleophilen Olefinen ähnlich wie Carbene, und dies im Dunkeln und schon unterhalb Raumtemperatur. Die Ursache für die Destabilisierung der Cyclopropen-Struktur zugunsten der Vinylcarben-Struktur scheint in der Schwefel-Sauerstoff-Gruppierung zu liegen, denn entsprechende Versuche mit einem (Ethylthio)-3H-pyrazol gaben andere Ergebnisse.

Eingegangen am 9. Februar 1977,  
in veränderter Fassung am 23. Februar 1977 [Z 682]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 62046-09-7 / E-(2): 62046-10-0 / Z-(2): 62075-56-3 / (3): 62046-11-1 / (4): 62046-12-2 / (5): 62046-13-3 / (6): 62046-14-4 / (7a): 62046-15-5 / (7b): 62075-57-4 / (8): 62046-16-6 / (9): 62046-17-7 / (10): 62046-18-8 / Furan: 110-00-9 / Cyclopentadien: 542-92-7 / Dimethyl(ethylsulfonyl)cyclopropen: 62046-19-9

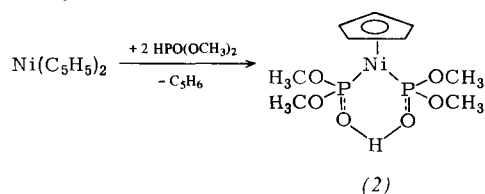
- [1] M. L. Manion, H. D. Roth, J. Am. Chem. Soc. 97, 6919 (1975), und dort zitierte Literatur.  
[2] J. H. Davis, W. A. Goddard III, R. G. Bergmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 4015 (1976).  
[3] R. D. Streeper, P. D. Gardner, Tetrahedron Lett. 1973, 767; L. Schrader, W. Hartmann, Tetrahedron Lett. 1973, 3995; A. Hartmann, W. Welter, M. Regitz, ibid. 1974, 1825.  
[4] In ca. 0.2proz. Lösungen; Pyrexglasgerät ( $\lambda > 290\text{ nm}$ ); Quecksilberbrenner Philips HPK 125; bei  $10$  bis  $15^\circ\text{C}$  unter Stickstoff.  
[5] Mit quantitativer Ausbeute aus Ethylsulfinylacetylen und Dimethyldiazomethan: farblose Kristalle,  $F_p = 57^\circ\text{C}$ .

- [6] Die Verbindungen (2), (3), (5), (7a) und (7b) wurden durch Chromatographie an Kieselgel (Lösungsmittel: Hexan mit 50 % Ethylacetat) getrennt und rein erhalten.  
[7] Die Verbindungen (2), (3) und (5) zeigen im IR-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ ) die für Doppelbindung, Sulfoxid-Gruppe und Dreiring charakteristischen Banden bei  $1660$ ,  $1060$  und  $1020\text{ cm}^{-1}$ . Die NMR-Spektren (in  $\text{CDCl}_3$ ) weisen auf eine Ethylsulfinyl- und eine Isobutenyl-Gruppe hin: 1 Vinyl-H als Heptuplet bei  $\delta = 4.70$  bis  $5.20\text{ ppm}$ ; 6 Methyl-H als sehr breites Singulett bei  $1.70$  bis  $1.85\text{ ppm}$ , das in  $\text{C}_6\text{D}_6$  in zwei feine  $\text{CH}_3$ -Dubletts ( $J \approx 1.5\text{ Hz}$ ) zwischen  $1.50$  und  $1.60$  sowie zwischen  $1.60$  und  $1.80$  aufspaltet.  
[8] M. Franck-Neumann, C. Buchecker, Angew. Chem. 82, 549 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 526 (1970); Tetrahedron Lett. 1973, 2875.  
[9] Aus Ethylsulfonylacetylen und Dimethyldiazomethan: unbeständige Kristalle, die polymerisieren, bevor sie schmelzen.  
[10] Wird (8) in Furanlösung photolysiert, so entstehen die Verbindungen (9) und (10) im Verhältnis  $1.3:1$ .

## Dreikernkomplexe vom „Supersandwich“-Typ mit einem Spirozentrum<sup>[1]</sup>

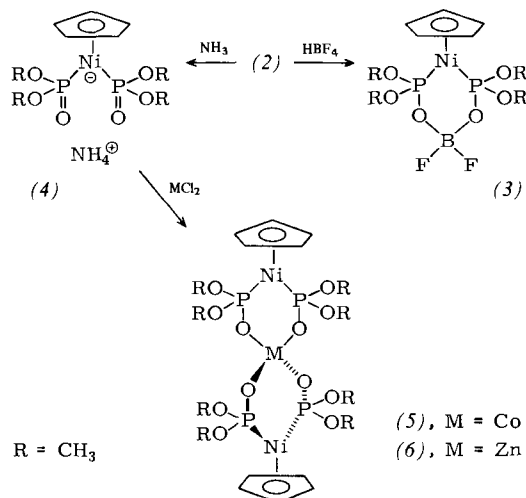
Von Helmut Werner und Tri Ngo Khac<sup>[\*]</sup>

Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)cobalt reagiert mit  $\text{HPO}(\text{OCH}_3)_2$  (1) zum Dreikernkomplex  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_3[\text{PO}(\text{OCH}_3)_2]_6$ , der eine sandwichartige Struktur besitzt<sup>[2]</sup>. Die Reaktion von Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)nickel mit (1) ergibt hingegen die einkernige Verbindung (2).



Die Äquivalenz der  $\text{CH}_3$ -Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR- (Pseudotriplett, nach  $^{31}\text{P}$ -Entkopplung scharfes Singulett bei  $3.53\text{ ppm}$ <sup>[3]</sup>) und der Phosphoratome im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Singulett bei  $-147.0\text{ ppm}$ <sup>[4]</sup>) weist darauf hin, daß das Brücken-H-Atom in (2) wie in den Platinkomplexen  $\text{Pt}[(\text{PR}_2\text{O})_2\text{H}]_2$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ <sup>[5]</sup>,  $\text{OCH}_3$ <sup>[6]</sup>) wahrscheinlich symmetrisch an die beiden PO-Sauerstoffatome gebunden ist.

Umsetzung von (2) mit  $\text{HBF}_4$  führt zu (3), einem Komplex, der das in freier Form bisher nicht bekannte Bis(dimethylphosphito)difluorborat-Ion enthält. Mit  $\text{NH}_3$  reagiert (2) zum



[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. Tri Ngo Khac  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg