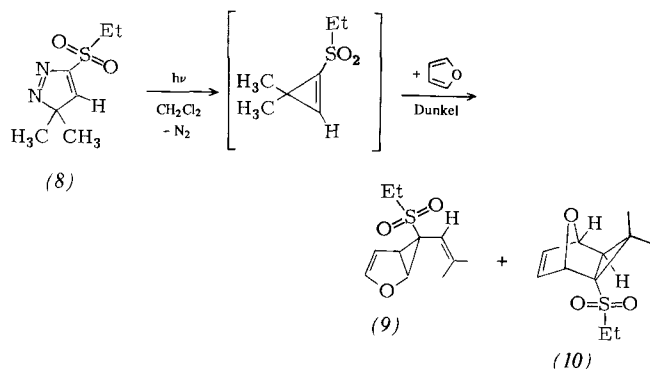


die Lösung unmittelbar danach mit überschüssigem Dimethyldiazomethan und läßt einige Stunden bei Raumtemperatur stehen, so isoliert man die diastereomeren Produkte (7a) und (7b) mit 23 bzw. 31 % Ausbeute.

Die Verbindungen (7a) und (7b) bilden farblose Kristalle ($F_p = 35^\circ\text{C}$ bzw. 53°C), sind photolabil und lassen sich durch präparative Dünnschichtchromatographie trennen^[6]. Sie besitzen sehr ähnliche IR-, UV- und Massenspektren [1520 cm^{-1} (Azogruppe), 1060 cm^{-1} (Sulfoxidgruppe); $\lambda_{\text{max}} = 340\text{ nm}$, $\epsilon = 145$ (7a) und 125 (7b)], unterscheiden sich jedoch in ihren NMR-Spektren [vier CH_3 -Singuletts und ein 1-H-Singulett zwischen $\delta = 0.9$ und 2.0 ppm , Et-SO-Gruppe von (7a) als ABX_3 -Spektrum mit $J_{\text{AB}} = 12.5\text{ Hz}$ und einer AB-Nichtäquivalenz von 10 Hz , von (7b) als AMX_3 -Spektrum mit $J_{\text{AM}} = 12.5\text{ Hz}$ und einer AM-Nichtäquivalenz von 60 Hz].

Daß bei der Photolyse von (1) ein Cyclopropen entsteht, das als Vinylcarben weiterreagieren kann, zeigt auch die photolytische Untersuchung des Sulfons (8)^[9]: 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 $1:5$ ^[10].



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

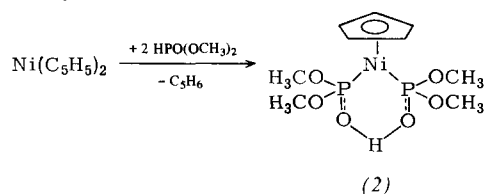
- [1] M. L. Manion, H. D. Roth, J. Am. Chem. Soc. 97, 6919 (1975), und dort zitierte Literatur.
[2] J. H. Davis, W. A. Goddard III, R. G. Bergmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 4015 (1976).
[3] R. D. Streeper, P. D. Gardner, Tetrahedron Lett. 1973, 767; L. Schrader, W. Hartmann, Tetrahedron Lett. 1973, 3995; 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°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 CCl_4) die für Doppelbindung, Sulfoxid-Gruppe und Dreiring charakteristischen Banden bei 1660 , 1060 und 1020 cm^{-1} . Die NMR-Spektren (in CDCl_3) weisen auf eine Ethylsulfinyl- und eine Isobutenyl-Gruppe hin: 1 Vinyl-H als Heptuplet bei $\delta = 4.70$ bis 5.20 ppm ; 6 Methyl-H als sehr breites Singulett bei 1.70 bis 1.85 ppm , das in C_6D_6 in zwei feine 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^[1]

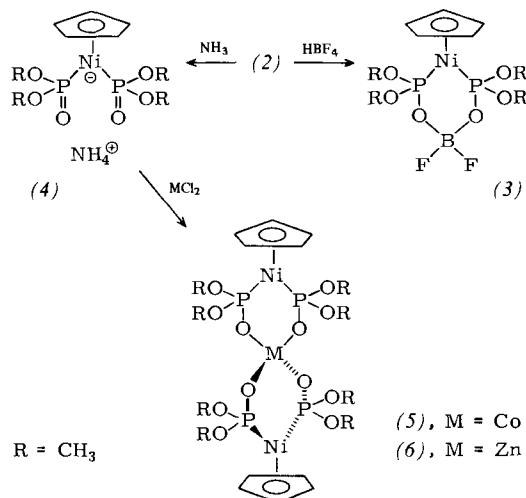
Von Helmut Werner und Tri Ngo Khac^[*]

Bis(η -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^[2]. Die Reaktion von Bis(η -cyclopentadienyl)nickel mit (1) ergibt hingegen die ein-kernige Verbindung (2).



Die Äquivalenz der CH_3 -Protonen im ^1H -NMR- (Pseudotriplett, nach ^{31}P -Entkopplung scharfes Singulett bei 3.53 ppm ^[3]) und der Phosphoratome im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Singulett bei -147.0 ppm ^[4]) weist darauf hin, daß das Brücken-H-Atom in (2) wie in den Platinkomplexen $\text{Pt}[(\text{PR}_2\text{O})_2\text{H}]_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ^[5], OCH_3 ^[6]) wahrscheinlich symmetrisch an die beiden PO-Sauerstoffatome gebunden ist.

Umsetzung von (2) mit HBF_4 führt zu (3), einem Komplex, der das in freier Form bisher nicht bekannte Bis(dimethylphosphito)difluorborat-Ion enthält. Mit 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

Ammoniumsalz (4), das in Dimethylsulfoxid – wie Leitfähigkeitsmessungen und NMR-Daten zeigen – im Gleichgewicht mit (2) vorliegt. Aus (4) und CoCl_2 bzw. ZnCl_2 entstehen in Methanol die Dreikernkomplexe (5) bzw. (6) mit zwei verschiedenen Metallen als Koordinationszentren, die den „Supersandwich“-Komplexen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2\text{M}[\text{PO}(\text{OR})_2]_6$ an die Seite zu stellen sind^[7]. Die spirocyclische Struktur um die zentralen Metallatome gilt aufgrund der magnetischen Momente als erwiesen.

Die Darstellung des zu (5) und (6) analogen Komplexes $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_3[\text{PO}(\text{OCH}_3)_2]_4$ aus (4) und NiX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) gelang nicht, obwohl das entsprechende Molekül-Ion im Massenspektrum von (2) beobachtet wurde^[7]. Bei Umsetzung von (2) mit $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ in Ether erhält man den sehr stabilen Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}\{\text{P}(\text{OCH}_3)_2\text{O}\}_2]_2\text{Ni}(\text{NH}_3)_2$ (7), der auch beim Erhitzen im Hochvakuum kein Ammoniak verliert. Im Massenspektrum von (7) ist mit dem höchsten m/e-Wert das Fragment-Ion $[\text{M}-2\text{NH}_3]^+$ nachweisbar.

Tabelle 1. Daten der spirocyclischen Dreikernkomplexe (5) und (6).

(5): MS (70 eV): m/e (ab 2% I_{rel}) 741 (3; M^+), 342 (3; $(2)^+$), 232 (2; $-\text{HPO}(\text{OCH}_3)_2$), 188 (100; $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$), 123 (92; NiC_5H_5^+). IR (KBr): $\nu(\text{PO})=1135\text{ cm}^{-1}$. Magnetisches Moment (20°C): $\mu_{\text{eff}}=5.67\text{ }\mu_{\text{B}}$ [8].
(6): MS (70 eV): m/e (ab 3% I_{rel}) 746 (3; M^+), 342 (29), 232 (50), 188 (60), 123 (100). IR (KBr): $\nu(\text{PO})=1120\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (8-Werte, in C_6D_6 bei Raumtemperatur, 60 MHz): 5.12 (10H; s), 3.4 (24H; Pseudotriplett).

Arbeitsvorschriften

(2): 3.0 g (15.9 mmol) $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und 10 ml (109.1 mmol) Dimethylphosphonat (1) werden 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen des Überschusses an (1) (10^{-3} Torr) verbleibt ein schmieriger roter Rückstand, der in Aceton gelöst wird. Filtration, Abziehen des Solvens und Kristallisation aus Toluol/Hexan (-30°C) ergibt hellrote Kristalle, $\text{Fp}=83^\circ\text{C}$; Ausbeute 2.07 g (38%).

(3): Zu 1.0 g (2.92 mmol) (2) in 5 ml Propionsäureanhydrid tropft man unter Eiskühlung und Rühren 3 ml HBF_4 (35%). Nach Zugabe von 10 ml Ether und Abkühlen auf -30°C bilden sich rote, luftbeständige Kristalle, $\text{Fp}=116^\circ\text{C}$; Ausbeute 0.9 g (78%); M^+ : m/e=390 (83%).

(4): In die Lösung von 353 mg (1.03 mmol) (2) in 5 ml Aceton leitet man langsam unter Rühren getrocknetes NH_3 . Der hellrote Niederschlag wird filtriert und mit Aceton gewaschen; Ausbeute 340 mg (92%).

(5): Zur Suspension von 108 mg (0.83 mmol) CoCl_2 in 2 ml CH_3OH gibt man eine Lösung von 435 mg (1.21 mmol) (4) in 10 ml CH_3OH . Es wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, das Solvens entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Nach Filtrieren, Einengen der Lösung und Abkühlen auf -78°C erhält man blaugrüne Kristalle, $\text{Fp}=106^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute 389 mg (82%).

(6): Darstellung analog zu (5). Hellrote Kristalle, $\text{Fp}=115^\circ\text{C}$; Ausbeute 89%.

Eingegangen am 3. März 1977 [Z 692]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 868-85-9 / (2): 62125-99-9 / (3): 62126-00-5 / (4): 62126-01-6 / (5): 62154-29-4 / (6): 62154-30-7 / $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$: 1271-28-9.

[1] Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- π -Komplexen, 24. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 23. Mitteilung: H. Werner, B. Juthani, J. Organomet. Chem., im Druck.

[2] V. Harder, E. Dubler, H. Werner, J. Organomet. Chem. 71, 427 (1974).

[3] In $[\text{D}_6]$ -Aceton, rel. TMS int., 60 MHz.

[4] In $[\text{D}_6]$ -Aceton, rel. H_3PO_4 ext., 100 MHz.

[5] W. B. Beaulieu, T. B. Rauchfuss, D. M. Roundhill, Inorg. Chem. 14, 1732 (1975); K. R. Dixon, A. D. Rattray, Can. J. Chem. 49, 3996 (1971).

[6] A. Pidcock, C. R. Waterhouse, J. Chem. Soc. A 1970, 2080.

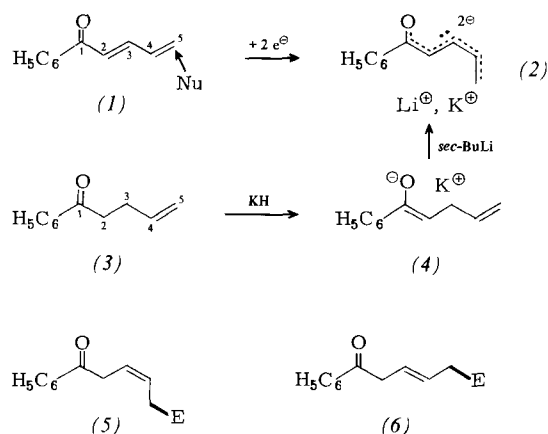
[7] H. Werner, Angew. Chem. 89, 1 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 1 (1977).

[8] Messungen von Dr. P. Köhler, Universität Marburg.

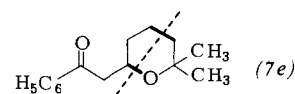
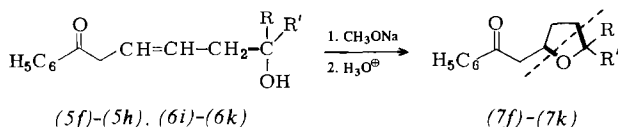
Doppelt deprotoniertes Allylacetophenon. Erstes Beispiel für einen „direkten“ E^5 -Synthesebaustein^[**]

Von Manat Pohmakotr und Dieter Seebach^[*]

Doppelt ungesättigte, konjugierte Carbonylverbindungen wie das Keton (1) reagieren am endständigen C-Atom 5 mit Nucleophilen (N^5 -Angriff)^[1]. Wir fanden jetzt, daß man diese Reaktivität – wie beim N^1 - und N^3 -Angriff^[2] – durch Übergang zum Dianion-Derivat (2) umpolen kann. Dieses erhielten wir aus dem um zwei Wasserstoffatome reicheren Allylacetophenon (3) durch doppelte Deprotonierung. Zunächst wurde ein α -Carbonylproton mit Kaliumhydrid (THF/45 min/ 0°C) unter Bildung von (4) abstrahiert^[3], dann mit *sec*-Butyllithium (2 Äquiv. Tetramethylethylen-diamin/4h/ -78 bis 0°C) die tief violett-rote Lösung von (2)



erhalten. Zugabe einer äquimolaren Mischung von Elektrophilen und Hexamethylphosphorsäuretriamid in wenig THF (3 bis 5 h/ -78°C bis Raumtemp.) gestattete nach wäßriger Aufarbeitung die Isolierung der Produkte (5) oder (6) (neu entstandene Bindungen sind hier und im folgenden fett gezeichnet), die durch Chromatographie an Silicagel in Ausbeuten zwischen 25 und 80% rein erhalten werden (siehe Tabelle 1). Die Konfiguration dieser β,γ -ungesättigten Ketone wird von der Art des Elektrophils bestimmt: Protonierung, Alkylierung



[*] M. Pohmakotr, M. Sc., Prof. Dr. D. Seebach^[+], Institut für Organische Chemie der Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen

[*] Korrespondenzautor; Neue Anschrift: Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz).

[**] Teil der geplanten Dissertation von M. P., Universität Gießen. – M. P. dankt dem DAAD für ein Stipendium. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.