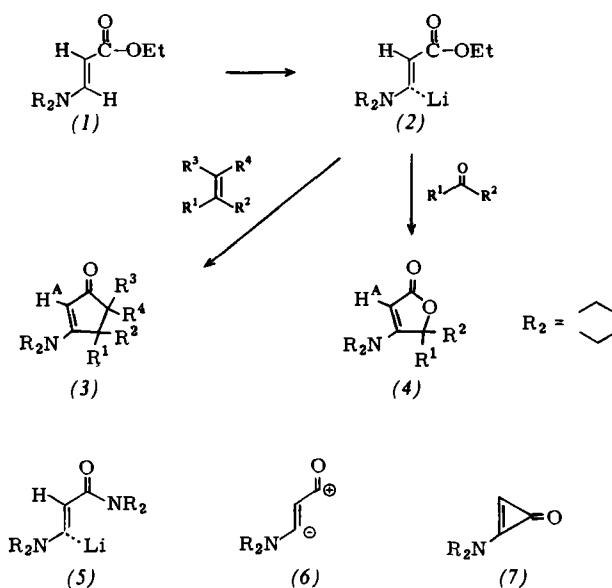


der Estergruppe. Auf diese Weise wird ein funktionell substituiertes C₃-Synthon zugänglich, das gute nucleophile und elektrophile Eigenschaften hat. Besonders mit polaren Mehrfachbindungssystemen sollten daher leicht Ringschlußreaktionen möglich sein, die mit dem früher von uns beschriebenen Vinylolithium-Derivat (5) nicht oder nur schwer gelingen^[4]. Dies wird durch die hier vorgestellten Umsetzungen bestätigt.



Die Umsetzung von (2) mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen führt zu den funktionell substituierten 2-Cyclopenten-1-onen (3) [vgl. Tabelle 1]. Insbesondere ist darauf hinzuweisen, daß mit diesem Reagens auch Michael-Additionen an die CC-Doppelbindung von β -Aminoacrolein-Derivaten [Produkte (3c) und (3d)] erreicht werden können. Ebenso überraschend ist die Anwendungsbreite der Umsetzung von (2) mit Carbonylverbindungen als Heteromehrfachbindungs- system. Nicht nur mit Aldehyden, sondern auch mit normalen Estern werden Cyclisierungen zu den funktionell substituierten 2-Buten-4-oliden (4) beobachtet [Tabelle 1]. Somit erweist sich das β -Ethoxycarbonylvinyllithium-Derivat (2) als ein bequem zugängliches Äquivalent des Cyclopropenons (7), von dem bekannt ist, daß es unter Einschiebung von Mehrfachbindungssystemen – formal über das Zwitterion (6) – [3+2]-Cycloaddukte liefert^[5].

Tabelle 1. Produkte des Typs (3) oder (4) [a].

Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. [b] [%]	Fp [°C] Kp [°C/Torr]	¹ H-NMR (δ-Werte, CDCl ₃ , TMS int.)		
							H ^A	H ^B	H ^C
(3a)	Ph	H ^B	H ^C	CO ₂ Bu	67	156	5.10 (s)	4.17 (d)	oder 3.95 (d) [d]
(3b)	COPh	H ^B	H ^C	COPh	25	191	4.97 (s)	5.52 (d)	oder 4.52 (d) [d]
(3c)	N(CH ₂) ₅	H ^B	H ^C	COPh	49	105	4.92 (s)	4.72 (d)	oder 4.60 (d) [d]
(3d)	N(CH ₂) ₄	H ^B	H ^C	COOEt	41	87	4.88 (s)	4.48 (d)	— [d, e]
(3e)	Ph	H ^B	Ph	CN	32	219	4.83 (s)	5.43 (s)	—
(4a)	OCH ₂ CH ₃	H ^C	—	—	52	74	4.68 (s)	1.28 (t)	5.80 (s)
(4b)	OCH ₃	COOCH ₃	—	—	58	121	4.68 (s)	3.48 (s)	3.90 (s)
(4c)	OCH ₃	C ₆ H ₅	—	—	43	80	4.75 (s)	3.47 (s)	7.27–7.77 (m)
(4d)	H ^B	C ₆ H ₅	—	—	51	138, 180/10 ⁻² [c]	4.68 (s)	5.72 (s)	7.40 (s)
(4e)	H ^B	CH ₃	—	—	49	90	4.42 (s)	4.92 (q)	1.50 (d)

[a] Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. [b] Ausbeute an isolierter reiner Verbindung. [c] Ofentemperatur bei Kugelrohr-Destillation. [d] Keine Zuordnung. [e] Aus dem Spektrum nicht zu ermitteln.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

0.68 g (4 mmol) (1) werden unter N₂-Schutz in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. In die auf –113°C gekühlte

Lösung tropft man langsam 3 ml (5.1 mmol) *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan (ca. 1.7 M Lösung). Nach 15 min werden 8 mmol Olefin oder Carbonylverbindung^[6] zugegeben. Es wird rasch auf Raumtemperatur erwärmt und noch 3 h^[7] gerührt. Nach Aufarbeitung mit Wasser/Chloroform wird der über Natriumsulfat getrocknete CHCl₃-Extrakt im Wasserstrahlvakuum eingegengt und das Rohprodukt im Kugelrohr fraktioniert [(4d)], aus Ethylacetat/Petrolether umkristallisiert [(4b)] oder über Silicagel chromatographiert. Laufmittel für die Chromatographie: Ethylacetat [(3d), (4e)], Benzol/Aceton 7:3 [(3c)], Ethylacetat/Petrolether(tief) 12:4 [(4a)], 10:2 [(3e)], Ethylacetat/Methanol/Petrolether 7:1:14 [(3a), (3b)].

Eingegangen am 11. Januar 1978 [Z 909]

- [1] Vinyl-Anionen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 4. Mitteilung: R. R. Schmidt, J. Talbiersky, Angew. Chem. 89, 891 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 853 (1977).
- [2] G. A. Garcia, L. A. Maldonado, P. Crabbé in P. Crabbé: Prostaglandin Research. Academic Press, New York 1977, S. 121; Y. S. Rao, Chem. Rev. 76, 652 (1976).
- [3] Y. Postowski, E. I. Grünblat, L. Trefilova, Zh. Obshch. Khim. 31, 400 (1961); Chem. Abstr. 55, 23541 d (1961).
- [4] R. R. Schmidt, J. Talbiersky, Angew. Chem. 88, 193 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 171 (1976); Synthesis 1977, 869.
- [5] R. Breslow, L. J. Altman, J. Am. Chem. Soc. 88, 504 (1966), zit. Lit.
- [6] 15 mmol Ester für die Synthese von (4a)–(4c).
- [7] Im Falle von (3d) röhrt man 18 h bei Raumtemperatur.

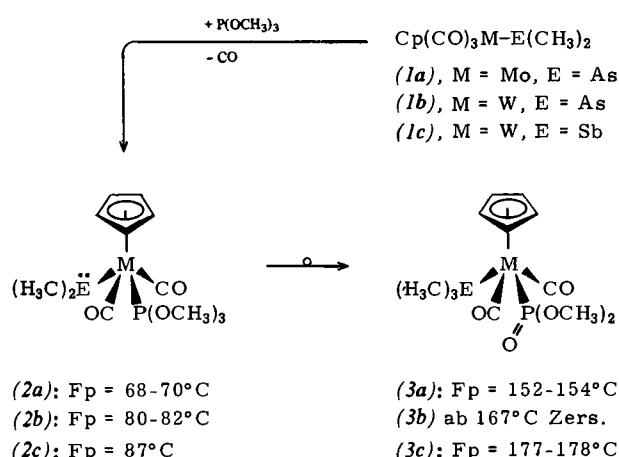
Isomerisierung unter Methylgruppenwanderung bei Trimethylphosphit-Arsenido- und -Antimonido-Übergangsmetallkomplexen^[1]

Von Wolfgang Malisch und Reinhard Janta^[*]

In Komplexen des Typs Cp(CO)₂(PR₃)M—E(CH₃)₂ (M = Mo, W; E = As, Sb; R = CH₃) ist das E-Atom ein Zentrum ungewöhnlicher basischer Aktivität, die sich in einer starken Tendenz zur Reaktion mit Elektrophilen ausprägt^[2]. Auf den elektronenreichen Zustand des E-Atoms zurückzuführen ist auch die jetzt von uns an Derivaten mit R = OCH₃ beobachtete *irreversible Isomerisierung* unter Verschiebung einer Methylgruppe des R₃P-Liganden zur Arsenido- oder Antimonido-Funktion.

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Malisch, Dipl.-Chem. R. Janta
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Die isomerisierenden Komplexe (2) sind durch Umsetzung der Tricarbonyl-Vorstufen (1)^[3] in Benzol mit äquimolaren Mengen Trimethylphosphit bei 25°C [(1a)] oder 50°C [(1b) und (1c)] erhältlich. Unter diesen Bedingungen wird nur die CO-Gruppe in *trans*-Position zur σ-gebundenen (CH₃)₂E-Gruppe ausgetauscht^[4].

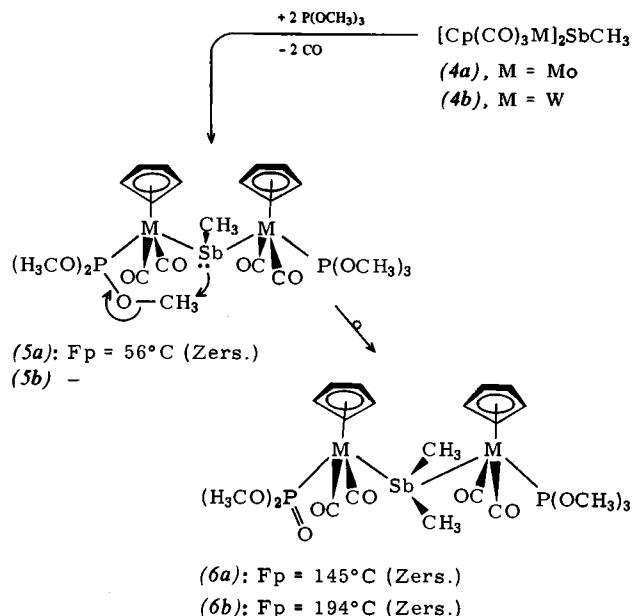


Die ¹H-NMR-spektroskopisch gut verfolgbare Umlagerung (2) → (3) setzt sowohl ohne als auch mit Lösungsmittel bereits bei Raumtemperatur ein, kann thermisch beschleunigt werden und verläuft unter Retention am Übergangsmetall^[4]. Für (2a) ist sie in CHCl₃ innerhalb von 7 d abgeschlossen (0.46 M Lösung, 25°C). Als geschwindigkeitsbestimmende Faktoren erweisen sich neben der Konzentration des Trimethylphosphitkomplexes die Natur seiner E- und M-Atome sowie die Polarität des Solvens [$k_{\text{rel.}}$ (CHCl₃, 25°C) für As:Sb = 2:1; Mo:W = 1:1.5; CHCl₃:C₆H₆ = 350:1]. Diese Befunde und die Tatsache, daß sich (2a) im äquimolaren Gemisch mit (2b) ebenso schnell umlagert wie reines (2b) [Katalysatorwirkung von (2b)] sprechen eindeutig für einen *intermolekularen* Platzwechsel der Methylgruppe.

Zusammensetzung und Struktur der kristallinen, intensiv bzw. schwach gelben Komplexe (2) und (3) sind durch Elementaranalyse, Massen-, IR- und NMR(¹H, ¹³C, ³¹P)-Spektren gesichert. Die Verbindungen gleichen Isomertypen zeigen nahezu identische δ (³¹P)- und J (³¹P/¹⁸³W)-Werte^[5]. Diese Daten eignen sich daher vorzüglich zur raschen Identifizierung der Isomere, die sich besonders im Löslichkeitsverhalten unterscheiden. Im Gegensatz zu (2) ist das thermisch stabile Umlagerungsprodukt nur in polaren Solventien (CHCl₃, CH₃CN) gut löslich.

Die hier vorgestellte O→As(Sb)-Methylverschiebung überführt eine Phosphit- in eine Phosphonateinheit (bei gleichzeitiger Bildung eines Trimethylarsan(-stiban)-Liganden)^[6], und zwar ohne die im allgemeinen erforderliche Assistenz von Alkylhalogeniden^[7]. Verglichen mit den wenigen bisher bekannten Beispielen einer direkten P=O-Bindungsbildung infolge Methylwanderung^[8], läuft sie unter verblüffend milden Bedingungen ab. Daraus geht hervor, daß das Donorvermögen von Übergangsmetalleinheiten 5B-Elementatomen eine besondere Fähigkeit zur Methylgruppenübernahme verleiht.

In Einklang mit dieser Interpretation isomerisieren die aus Trimethylphosphit und den zweikernigen Komplexen (4)^[9] durch zweifache *trans*-CO-Substitution darstellbaren Bismetallstibane (5) – das basische Acceptorzentrum befindet sich nun unter dem Einfluß von zwei Metall-Donorliganden – noch leichter als die Systeme der Monometallreihe. Im Falle von (5b) wird die Antimonbrücke sogar so rasch methyliert (Toluol, 0°C, 30 min), daß (5b) nur noch als Zwischenstufe spektroskopisch nachgewiesen werden kann.



Nach Aussage der vCO-Absorptionen existieren die Brückenkomplexe (5) in Lösung als ein Gemisch mehrerer Konformerer.

Arbeitsvorschrift

(5a): Zu 505 mg (0.79 mmol) [C₅H₅(CO)₃Mo]₂SbCH₃^[9] in 30 ml Benzol gibt man 295 mg (2.37 mmol) P(OCH₃)₃ und führt 2 h bei Raumtemperatur (CO-Entwicklung!). Aus der filtrierten und auf die Hälfte eingeengten Lösung läßt sich mit 20 ml Pentan ein Feststoff fällen, der mit 5 ml kaltem Pentan gewaschen und am Ölumpenvakuum getrocknet wird; Ausbeute 756 mg (91%) (5a).

(6a): 371 mg (0.45 mmol) (5a) werden in 20 ml Benzol 6 h auf 60°C erhitzt. Von unlöslichem wird abfiltriert, das Solvens abgezogen und der feste Rückstand mit 4 ml Pentan gewaschen; Ausbeute 302 mg (81%) (6a).

¹H-NMR (TMS int.): (5a) in C₆D₆: δ C₅H₅ 5.11 (d, 10H), 3 J_{HCMP} 1.2; δ CH₃OP 3.4 (d, 18H), 3 J_{HCOP} 11.6; δ CH₃Sb 2.4 (s, 3H). (6a) in CDCl₃: δ C₅H₅ 5.19 (d, 5H), 3 J_{HCMP} 1.2; δ CH₃OP 3.29 (d, 9H), 3 J_{HCOP} 12.0; δ C₅H₅ 5.23 (d, 5H), 3 J_{HCMP} 0.8; δ CH₃OP 3.95 (d, 6H), 3 J_{HCOP} 10.8; δ CH₃Sb 1.65 (s, 6H). – ³¹P(¹H)-NMR (C₆D₆, H₃PO₄ ext.): (5a) δ = 197; (6a) δ = 187, 120*. – IR (vCO in C₆H₆): (5a) 1919 (s), 1898 (s), 1848 (vs), 1840 (Sh), 1810 (vs) cm⁻¹; (6a) 1940 (Sh)*, 1929 (s), 1876 (s)*, 1855 (Sh) cm⁻¹. (* Absorptionen der Gruppe Cp(CO)₂M—P(O)OMe₂.)

Eingegangen am 16. Januar 1978 [Z 914]

[1] Übergangsmetall-substituierte 5B-Elementsysteme, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.
 – 19. Mitteilung: W. Malisch, P. Panster, Chem. Ber., im Druck.

[2] W. Malisch, H. Rößner, K. Keller, R. Janta, J. Organomet. Chem. 133, C21 (1977).

[3] W. Malisch, M. Kuhn, Angew. Chem. 86, 51 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 85 (1974).

[4] Die *trans*-Konfiguration der Komplexe (2) und (3) wird durch das Intensitätsverhältnis vCO_{sym}/vCO_{asym} (> 1) und die ausnahmslos eine CO-Resonanz mit 2 J_{CMP} = 25–37 Hz enthaltenden ¹³C(¹H)-NMR-Spektren bestätigt.

[5] δ (³¹P)/J(³¹P/¹⁸³W) [rel. H₃PO₄ ext./Hz]: Phosphit-Komplexe (C₆D₆) (2b) 160/460, (2c) 159/480, (5b) 159/430; Phosphonat-Komplexe (CDCl₃) (3b) 84/317, (3c) 82/325, (6b) 90/347 [149/419 (CH₃O)₃P—W].

[6] Verbunden mit der Isomerisierung ist ein formaler Tausch des Donorverhaltens der beiden 5B-Elementatome gegenüber dem metallischen Zentrum:

Einelektronendonator $\xrightarrow[P]{As(Sb)}$ Zweielektronendonator.

[7] R. F. Hudson: Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry. Academic Press, New York 1965; zur CH_3I -unterstützten Umwandlung metallkoordinierter Trimethylphosphite vgl. H. Werner, H. Neukomm, W. Kläui, *Helv. Chim. Acta* 60, 326 (1977).

[8] B. W. Fitzsimmons, C. Hewlett, R. A. Shaw, *J. Chem. Soc.* 1965, 7432; I. M. Filatova, E. L. Zaitseva, A. P. Simanov, A. Ya. Yakubovich, *J. Gen. Chem. USSR* 38, 1256 (1968).

[9] W. Malisch, P. Panster, *Chem. Ber.* 108, 700 (1975).

Das Auffangen instabiler Fulven/Singulettsauerstoff-Addukte durch Reduktion mit Diazen^[**]

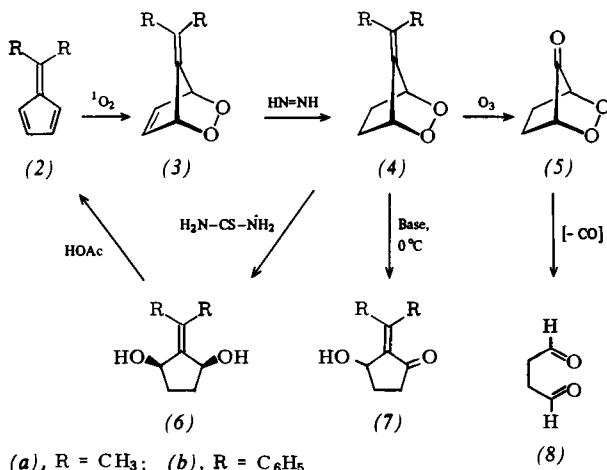
Von Waldemar Adam und Ihsan Erden^[*]

Wir fanden vor kurzem, daß aus Azodicarboxylat freigesetztes Diazen (Diimin) in den instabilen Addukten aus Singulettsauerstoff und Cyclopentadien (1a)^[1a] und 1,4-Dimethyl-naphthalin (1b)^[1b] selektiv die Doppelbindung im Peroxidring reduziert. Die empfindliche Peroxidbindung wird dabei



nicht angegriffen. Diese neuartige selektive Reduktion sollte sich allgemein zur Charakterisierung instabiler cyclischer Peroxide eignen, da das Gerüst des Moleküls erhalten bleibt. Wir zeigen die Nützlichkeit dieser Methode am Beispiel der instabilen Peroxide (3a) und (3b) aus 6,6-Dimethyl- bzw. 6,6-Diphenylfulven.

Die Umsetzung der Fulvene (2) mit Singulettsauerstoff führt zu einer komplizierten Produktauswahl, für deren Entstehung die Umlagerung der labilen Epidioxyfulvene (3) postuliert wird^[2]. Die Beteiligung von (3) bei der Oxidation mit Singulettsauerstoff bei -70°C konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden; oberhalb -20°C entstand jedoch wieder die früher beobachtete Produktauswahl^[3].



Wir synthetisierten (3a) durch Photooxygenierung von (2a) in CH_2Cl_2 bei -78°C (General-Electric-400 W-Natriumlampe, Sensibilisator: Tetraphenylporphyrin) und reduzierten das ungesättigte Peroxid mit *in situ* erzeugtem Diazen^[1a].

[*] Prof. Dr. W. Adam (NIH Career Development Awardee, 1975-1980), Dr. I. Erden
Department of Chemistry, University of Puerto Rico
Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

[**] Cyclische Peroxide, 64. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund (Grant 8341-AC-1,4) der American Chemical Society, der National Science Foundation (Grant CHE-72-04956-A-04) und den National Institutes of Health unterstützt (Grants GM-22119-02, GM-00141-02 und RR-8102-04). - 63. Mitteilung: W. Adam, A. J. Bloodworth, H. J. Eggelte, M. E. Lovett, *Angew. Chem.* 90, 216 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, Nr. 3 (1978).

Danach konnte das stabile cyclische Peroxid (4a), das keine Doppelbindung im Ring enthält, in 63% Gesamtausbeute in Form weißer Nadeln isoliert werden ($\text{Fp} = 53^\circ\text{C}$, aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (1:3)). Der Strukturbeweis für (4a) beruht u. a. auf den Spektren^[4] und den chemischen Umwandlungen. So entsteht bei der Reduktion mit Thioharnstoff in CH_3OH bei 0°C das Diol (6a)^[5], das beim Erhitzen mit Essigsäure unter Rückfluß in einer Stunde wieder das Fulven (2a) ergibt. Mit Trimethylamin in CH_2Cl_2 bei 0°C geht (4a) in (7a) über^[6].

Ähnlich ergab (2b) das cyclische Peroxid (4b) in 88% Gesamtausbeute ($\text{Fp} = 77-78^\circ\text{C}$, aus $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_3\text{OH}$ (2:1))^[7]. Die Reaktionen der Phenyl-derivate (4b) \rightarrow (6b)^[8] und (6b) \rightarrow (2b) gelangen unter den gleichen Bedingungen wie bei den Methyl-derivaten. (4b) ließ sich mit methanolischer KOH bei 0°C in (7b)^[9] überführen.

Die Ozonolyse von (3a) und (3b) in CH_2Cl_2 bei -78°C in Gegenwart von Tetracyanethylen ergab eine instabile Verbindung, die $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei $\delta = 2.0$ (m, 4H) und 4.38 (m, 2H) aufwies, sowie Aceton bzw. Benzophenon. Beim Aufwärmen auf -10°C zerfiel die Verbindung unter CO-Abspaltung in Succinaldehyd (8). Wir ordnen der Verbindung die neuartige Epidioxyketonstruktur (5) zu. Interessanterweise decarbonyliert (5) unter Lichtemission; man kann sie deshalb als „Energiespeicher“ ansehen.

Eingegangen am 23. Januar 1978 [Z 912a]

[1] a) W. Adam, H. J. Eggelte, *J. Org. Chem.* 42, 3987 (1977); b) *Angew. Chem.* 89, 762 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 713 (1977).
[2] W. Skorianetz, K. H. Schulte-Elte, G. Ohloff, *Angew. Chem.* 84, 311 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 330 (1972); N. Harada, S. Suzuki, H. Uda, H. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1777 (1972).
[3] N. Harada, H. Uda, H. Ueno, S.-I. Utsumi, *Chem. Lett.* 1973, 1173; N. Harada, S. Kudo, H. Uda, S. Utsumi, *ibid.* 1974, 893.
[4] (4a), $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS): $\delta = 1.80$ (s, 6H), 1.50-2.15 (m, 4H), 4.58 (m, 2H); IR (CCl_4): 2990, 2960, 2875, 1470, 1360, 1270, 1180 cm^{-1} ; MS: $m/e = 140$.
[5] (6a), $\text{Fp} = 93-95^\circ\text{C}$ (aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ether}$ (1:1)), Ausb. 84%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.90$ (s, 6H), 1.75-2.00 (m, 4H), 2.35 (br. m, 2OH), 4.75 (m, 2O-C-H).
[6] (7a), $\text{Kp} = 78^\circ\text{C}/0.4$ Torr; $n_D^{20} = 1.5050$; Ausb. 76%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.70-2.70$ (m, 4H), 2.05 und 2.30 (s, 6H), 2.60 (m, OH), 4.94 (m, O-C-H).
[7] (4b), $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS): $\delta = 1.95$ (m, 4H), 4.65 (m, 2H), 7.10 (br. s, 10H); IR (CCl_4): 3100, 2980, 1470, 1435, 1210, 1025, 900 cm^{-1} ; MS: $m/e = 264$.
[8] (6b), $\text{Fp} = 148-149^\circ\text{C}$ (Nadeln aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$); Ausb. 88%; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , TMS): $\delta = 1.60$ (m, 4H), 4.30 (m, 2O-C-H), 4.48 (s, 2OH), 6.97 (br. s, 10H).
[9] (7b), $\text{Fp} = 163-164^\circ\text{C}$ (Zers.) (aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (3:1)); Ausb. 66%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.78-2.85$ (m, 4H), 1.96 (m, OH), 4.82 (m, O-C-H), 7.20 (m, 10H).

Das Auffangen instabiler α -Pyron/Singulettsauerstoff-Addukte durch Reduktion mit Diazen^[**]

Von Waldemar Adam und Ihsan Erden^[*]

Die Doppelbindung im Ring von instabilen cyclischen Peroxiden wie den Singulettsauerstoff-Addukten von Cyclopentadien^[1a], Fulvenen^[1b] und Furanen^[1c] kann bequem und selektiv hydriert werden; die empfindliche Peroxidbindung bleibt

[*] Prof. Dr. W. Adam (NIH Career Development Awardee, 1975-1980), Dr. I. Erden
Department of Chemistry, University of Puerto Rico
Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

[**] Cyclische Peroxide, 65. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund (Grant 8341-AC-1,4) der American Chemical Society, der National Science Foundation (Grant CHE-72-04956-A-04) und den National Institutes of Health unterstützt (Grants GM-22119-02, GM-00141-02 und RR-8102-04). Wir danken Prof. Dr. A. de Meijere, Göttingen, für das α -Pyron. - 64. Mitteilung: [1b].