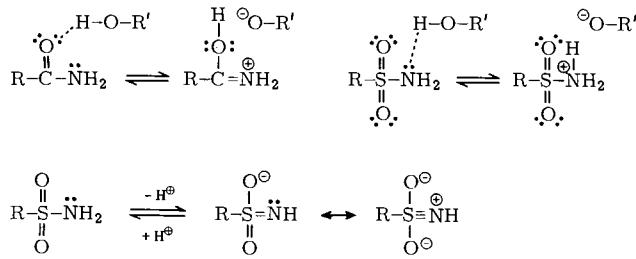


und wirken so einer Delokalisierung des Elektronenpaars entgegen, bis im Grenzfall der Protonierung ein sp^3 -hybridisiertes N-Atom mit weitgehend isotroper Elektronendichtheverteilung vorliegt. Da die Sulfonylgruppe im Gegensatz zur Carbonylgruppe zwei Elektronenpaare delokalisieren kann, führt die Deprotonierung bei Sulfonamiden zu verstärkter Anisotropie, ähnlich wie die Protonierung bei Carboxamiden. Die absolute Elektronendichte scheint also hier wie auch in manch anderen Fällen nur einen zweitrangigen Einfluß auf die chemische Verschiebung zu haben^[15].



Unabhängig von der theoretischen Deutung können die Lösungsmittelleffekte bei Amiden analytisch nützlich sein, denn sie ermöglichen eine einfache Identifizierung von Sulfonamid-Signalen neben den Signalen von Carbonsäureamiden, Urethanen und Harnstoffderivaten, die meist im gleichen Spektralbereich auftreten.

Experimentelles

Alle ^{15}N -NMR-Spektren wurden mit einem FT-Gerät (Bruker WH-90) bei 21 kG (≈ 9.12 MHz) aufgenommen [1 K Datenpunkte auf 200 Hz Spektrenbreite, Pulsintervall 2.54 s, Pulsbreite 30 μs (ca. 30–40° je nach Lösungsmittel), 3500–4000 Pulse]. Es wurden 2.8 g (≈ 30 mmol) Methansulfonamid in 10 ml Lösungsmittel gelöst und bei alkalischen Lösungen 300 mg EDTA zugegeben. Die Messungen wurden in 20 mm-Proberöhrchen mit einer koaxialen 5 mm-Kapillare, die D_2O als „lock“ enthielt, durchgeführt. Als Standard diente isotopenreichertes NH_4NO_3 in D_2O (5 mm-Kapillare). Alle Amide wurden bei natürlichem Isotopengehalt gemessen.

Eingegangen am 3. Februar,
in veränderter Form am 22. Februar 1978 [Z 951]

- [1] 6. Mitteilung über ^{15}N -NMR-Spektroskopie. – 5. Mitteilung: H. R. Kricheldorf, W. E. Hull, J. Macromol. Chem. A12, 51 (1978).
- [2] G. E. Hawkes, W. M. Litchman, E. W. Randall, J. Magn. Reson. 19, 255 (1975); C. S. Irving, A. Lapidot, J. Am. Chem. Soc. 97, 5954 (1975).
- [3] H. R. Kricheldorf, Makromol. Chem., im Druck (9. Mitteilung).
- [4] T. Birchall, R. J. Gillespie, Can. J. Chem. 41, 2642 (1963); 43, 1045 (1965); G. A. Olah, D. L. Brydon, R. D. Porter, J. Org. Chem. 35, 317 (1970).
- [5] M. Witanowski, G. A. Webb: Nitrogen NMR. Plenum Press, London 1973.

σ -(Dicarbonyl-cyclopentadienyl-eisen)-Derivate von Cyclopropen und Cyclopropeniumsalzen^[**]

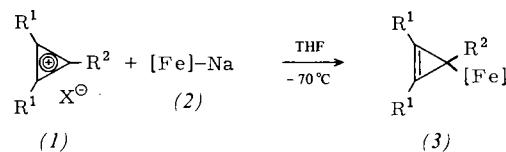
Von Rudolf Gompper und Ekkehard Bartmann^[*]

Als potentielles maskiertes Cyclopropenyl-Anion hatten wir Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenylcyclopropenyl)-eisen (3a) aus Triphenylcyclopropeniumsalzen (1a) und Natrium-dicarbonyl(cyclopentadienyl)ferrat (2) synthetisiert.

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. E. Bartmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

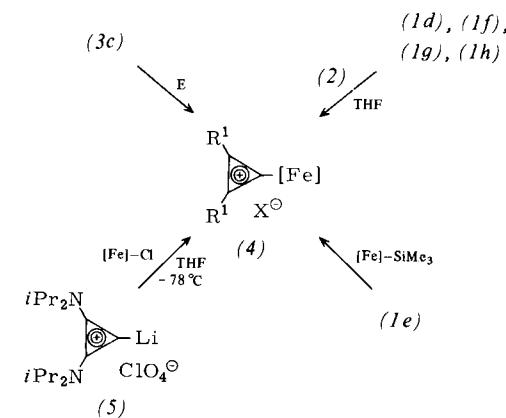
[**] Donor/Acceptor-substituierte aromatische Systeme, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: [1].

siert^[1]. (3a) reagiert allerdings mit Elektrophilen nicht wie ein Cyclopropenyl-Anion^[1]. Um zu prüfen, ob andere Cyclopropenyl-[Fe]-Derivate als Syntheseäquivalente von Cyclopropenyl-Anionen wirken, haben wir nun aus (1b) und (2) das Derivat (3b) dargestellt [gelbe Kristalle; ^1H -NMR (CS_2): $\delta = 1.18$ (s, 18 H), 1.49 (s, 3 H), 4.67 (s, 5 H)]. (3b) ist äußerst zersetzblich; mit Iod in Dichlormethan bei -70°C setzt es sich analog (3a) zu Di-*tert*-butyl(methyl)-cyclopropenium-pentaiodid (67 %) und [Fe]-I (ca. 60 %) um. – Green et al.^[3] hatten aus (1b) und (2) nur Dimere erhalten.



- (1a), $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{X} = \text{BF}_4^-, \text{Br}$
- (1b), $\text{R}^1 = t\text{Bu}, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{X} = \text{ClO}_4^-$
- (1c), $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{X} = \text{ClO}_4^-$
- (1d), $\text{R}^1 = t\text{Bu}, \text{R}^2 = \text{OCH}_3, \text{X} = \text{FSO}_3^-$ [2]
- (1e), $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{Cl}, \text{X} = \text{BF}_4^-$
- (1f), $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{OCH}_3, \text{X} = \text{FSO}_3^-$
- (1g), $\text{R}^1 = \text{Et}_2\text{N}, \text{R}^2 = \text{Cl}, \text{X} = \text{ClO}_4^-$
- (1h), $\text{R}^1 = i\text{Pr}_2\text{N}, \text{R}^2 = \text{Cl}, \text{X} = \text{ClO}_4^-$
- (3a), $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Ph}$
- (3b), $\text{R}^1 = t\text{Bu}, \text{R}^2 = \text{Me}$
- (3c), $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{H}$
- $[\text{Fe}] = [\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$

Aus (1c) und (2) entsteht in 45 % Ausbeute Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(2,3-diphenylcyclopropenyl)-eisen (3c) [IR (CS_2): 3063, 3055, 2840 (CH), 1995, 1937 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1782 cm^{-1} (Cyclopropen); ^1H -NMR (CS_2): $\delta = 2.63$ (s, 1 H), 4.59 (s, 5 H), 7.15–7.5 (m, 6 H), 7.55–7.8 (m, 4 H)]. Es ist sehr viel stabiler als (3b), jedoch weniger stabil als (3a). Die Reaktionen von (3c) unterscheiden sich wesentlich von denen von (3a): Mit allen von uns geprüften Elektrophilen E (Trityltetrafluoroborat, $\text{HOEt}_2^+\text{BF}_4^-$, HCl , Br_2 , SbCl_5 , $(\text{MeO})_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$) entstehen nahezu ausschließlich Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(σ -2,3-diphenyl-cyclopropenyl)-eisensalze (4c) in Form fahlgelber Kristalle [(4c), $\text{X} = \text{BF}_4^-$: $\text{Fp} = 185^\circ\text{C}$ (Zers.); IR (KBr): 2045, 2005 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1368, 1330, 1310, 1288 cm^{-1} (Dreiring); ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 5.55$ (s, 5 H), 7.9 (mc, 6 H), 8.3 (mc, 4 H). (4c), $\text{X} = \text{ClO}_4^-$: $\text{Fp} = 183^\circ\text{C}$ (Zers.). (4c), $\text{X} = \text{Br}$: $\text{Fp} = 175$ –180 C (Zers.). (4c), $\text{X} = \text{SbCl}_6^-$: $\text{Fp} = 188^\circ\text{C}$ (Zers.)]. Die Verbindungen (4c) sind strukturell verwandt mit den Pentacarbonylchrom^[4a, 5], Pentacarbonylmolybdän^[-5] und Palladiumdichlorid-Komplexen^[4b] des Diphenylcyclopropylidens; der PdCl_2 -Komplex des Bis(diisopropylamino)cyclopropylidens lässt sich z. B. mit Antimonpentachlorid in ein Metallo-cyclopropeniumsalz umwandeln^[4c].

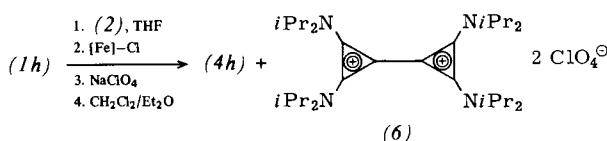


- (4c), $\text{R}^1 = \text{Ph}$; (4d), $\text{R}^1 = t\text{Bu}, \text{X} = \text{BF}_4^-$
- (4g), $\text{R}^1 = \text{Et}_2\text{N}, \text{X} = \text{ClO}_4^-$; (4h), $\text{R}^1 = i\text{Pr}_2\text{N}, \text{X} = \text{ClO}_4^-$

Das Komplexsalz (4c), $X=BF_4^-$, erhält man in ca. 50% Ausbeute auch durch Erhitzen von (1e) mit Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(trimethylsilyl)-ferrat^[6] in Dichlormethan oder Chloroform.

Weitere Komplexsalze (4) entstehen aus (2) und (1d), (1f), (1g) oder (1h). Bei (1g) und (1h) wird nach der Reaktion etwas $[Fe]_2Cl$ zur Beseitigung von überschüssigem (2) und dann $NaClO_4$ zugesetzt; bei (1d) und (1f) wird $HOEt_2BF_4^-$ zur Aufarbeitung verwendet [(4d): 51%, gelbe Kristalle; $F_p=189-192^\circ C$ (Zers.); IR (KBr): 2042, 2000 ($\equiv O$), 1368, 1330, 1310, 1288 cm^{-1} (Dreiring); 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta=1.49$ (s, 18H), 5.41 (s, 5H). (4g): 60%, fahlgelbe Kristalle; $F_p=108-109^\circ C$ (Zers.); IR (KBr): 2035, 1973 ($\equiv O$), 1880, 1520, 1380, 1289 cm^{-1} (Dreiring); 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta=1.33$ (t, 12H), 3.55 (mc, 8H), 5.25 (s, 5H). (4h): 8%, hellgelbe Kristalle; $F_p=178-179^\circ C$ (Zers.); IR (KBr): 2040, 1980 ($\equiv O$), 1846, 1490, 1375, 1346, 1322 cm^{-1} (Dreiring); 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta=1.41$ (d, 24H), 4.15 (mc, 4H), 5.26 (s, 5H)]. In besserer Ausbeute (ca. 60%) als aus (1h) und (2) [und frei von (6)] entsteht (4h) aus dem von Yoshida^[7a] beschriebenen Carbenoid (5)^[7b] und Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-eisenchlorid. – Die Komplexsalze (4) sind gegen Mineralsäuren stabil.

Die Umsetzung von (1h) mit (2) liefert neben (4h) als Hauptprodukt (42%) das Dikationssalz (6) [(6): $\frac{1}{2}CH_2Cl_2$: $F_p=260^\circ C$ (Verpuffung); 1H -NMR (CD_3CN): $\delta=1.31$ (d), 1.43 (d), 4.00 (sept), 4.20 (sept), 5.47 (s, CH_2Cl_2)].



Triäufvalendikationsalze wie (6) sind erstmals von Yoshida^[8] und unabhängig von Weiss^[9] hergestellt worden.

Arbeitsvorschriften

Synthese von (3c): Eine aus 1.7 g (4.8 mmol) dimerem Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-eisen $[Fe]_2$ und ca. 17 g 2proz. Na-Amalgam hergestellte Lösung von (2) in 10 ml Tetrahydrofuran (THF) wurde langsam zu einer auf $-78^\circ C$ gekühlten Suspension von 2.6 g (8.95 mmol) (1c) in 10 ml THF gegeben. Nach dem Erwärmen auf $-10^\circ C$ wurde das Solvens im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in 15 ml Ether/Dioxan 2:1 aufgenommen und die auf $-10^\circ C$ gekühlte Lösung schnell durch eine G3-Fritte filtriert. Das Filtrat wurde im Hochvakuum bei $-10^\circ C$ eingedampft, der Rückstand in 10 ml Ether aufgenommen und die Lösung bei -40 bis $-70^\circ C$ mehrere Stunden gerührt. Die gelben Kristalle wurden unter Kühlung mit einer Tauchfritte von der Lösung befreit, mit je 5 ml Ether, Ether/Hexan 1:1 und Hexan (jeweils auf $-70^\circ C$ gekühlt) gewaschen und dann im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 1.51 g (46%), $F_p=66-67^\circ C$ bei schnellem Erhitzen, begleitet von Zersetzung.

Synthese von (4c), $X=BF_4^-$: Eine Lösung von 2.5 g (10 mmol) $[Fe]_2SiMe_3$ ^[6] und 3 g (9.6 mmol) (1e) in 50 ml Chloroform wurde 1 h unter Rückfluß erhitzen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 15 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung filtriert. Zum Filtrat wurden langsam 20 ml Ether gegeben; die Kristalle wurden aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Ausbeute 1.75 g (40%).

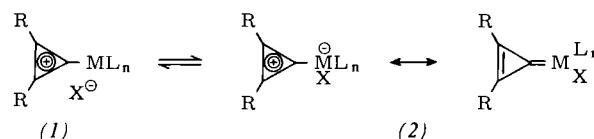
Eingegangen am 7. Februar 1978,
ergänzt am 13. April 1978 [Z 961 a]

- [1] R. Gompper, E. Bartmann, H. Nöth, Chem. Ber., im Druck.
- [2] (1d) wurde aus Di-*tert*-butyl-cyclopropenon und Methylfluorosulfat gewonnen [sehr hygroskopisch, 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta=1.47$ (s, 18H), 4.60 (s, 3H); IR (CH_2Cl_2): 1865, 1505 cm^{-1}].
- [3] M. L. H. Green, R. P. Hughes, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 862.
- [4] a) K. Öfele, Angew. Chem. 80, 1032 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 900 (1968); b) J. Organomet. Chem. 22, C9 (1970); c) R. Weiss, C. Priesner, Angew. Chem. 90, 491 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 6 (1978); C. Priesner, Dissertation, Universität München 1977.
- [5] C. W. Rees, E. von Angerer, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 420.
- [6] T. S. Piper, D. Lemal, G. Wilkinson, Naturwissenschaften 43, 129 (1956).
- [7] a) Z. Yoshida, Abstr. 2. Int. Symp. Chemistry of Nonbenzenoid Aromatic Compounds, Lindau 1974, S. 23 (vgl. [8]); b) die Formulierung als Li-Cyclopropenylumsalz stammt von R. Weiss, Habilitationsschrift, Universität München 1976.
- [8] Z. Yoshida, H. Konishi, S. Sawada, H. Ogoshi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 850.
- [9] R. Weiss, persönliche Mitteilung (21. Dez. 1977).

Koordinativ ungesättigte Übergangsmetall-substituierte Cyclopropenylumsysteme^[**]

Von Robert Weiss und Claus Priesner^[*]

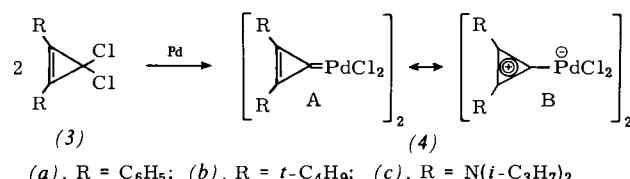
Wir haben geprüft, unter welchen Voraussetzungen koordinativ ungesättigte Übergangsmetall-substituierte Spezies^[11] (1) existenzfähig sind.



ML_n = koordinativ ungesättigtes Übergangsmetallzentrum

Falls das Gegenion X^\ominus Ligandeneigenschaften hat, sollte es in die Koordinationssphäre von M unter Bildung eines ladungsneutralen Cyclopropenylidenkomplexes (2) einbezogen werden. Wir konnten Verbindungen des Typs (2) mit starken Lewis-Säuren in solche des Typs (1) überführen; dabei haben die Substituenten R entscheidenden Einfluß.

Wir synthetisierten zunächst die Komplexe (4a)^[2]–(4c), die nach dem Verfahren von Öfele^[2] in 60–70% Ausbeute aus den Dichloriden (3)^[3] und Pd-Mohr leicht zugänglich sind.



Die neuen Carbenkomplexe (4b) und (4c) (Tabelle 1) sind orangegelbe, luftstabile Verbindungen von hoher thermischer Stabilität, die sich im Gegensatz zu (4a) auch in polaren Solventien ohne ausgesprochenen Donorcharakter gut lösen.

[*] Doz. Dr. R. Weiss [+], Dr. C. Priesner
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[+] Korrespondenzautor.

[**] Funktionelle cyclo-C₃-Derivate, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 5. Mitteilung: [1a].