

zur Verfügung. Die Umsetzung von Diazomethan mit (2b) bzw. (2c) im Molverhältnis 1:1 liefert jedoch nur die isomeren 3-Butadienyl-1-pyrazoline (3f) bzw. (3g), die zu den (Z)-bzw. (E)-Cyclopropylbutadienen (4i) bzw. (4k) zerfallen. Verwendung von Diazomethan und Trienen im Molverhältnis 2:1 führt neben (3f) und (3g) zu den Diadditionsprodukten (6a) bzw. (6b) in ca. 15 % Ausbeute, aus denen die (Z)- und (E)-1,2-Dicyclopropylethene (7a) bzw. (7b) leicht erhältlich sind.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

25 mmol 1,3,5-Triene (2) werden mit ca. 50 mmol Diazoverbindung (1) (gelöst in möglichst wenig Ether oder als Reinsubstanz) versetzt. Die so erhaltenen gelben bis tiefroten Mischungen werden bis zur vollständigen Entfärbung bei Raumtemperatur (bei Verwendung von 3-Diazo-1-propen bei +4°C) aufbewahrt (8 h bis 4 d je nach Reaktivität der Diazoverbindung). Danach wird mit *n*-Pentan aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und am Rotationsverdampfer bei 0°C von den Lösungsmitteln befreit. Die so erhaltenen rohen 1-Pyrazoline (3) werden ohne weitere Reinigung in einer Zwangsumlaufanlage (Lampe: Hanau TQ 150 oder TQ 718, Pyrexfilter, 18°C, 2–3 h) photolysiert oder in Einschmelzrohren (Ölbad, 140°C, ca. 5 h) pyrolysiert. Die Produkte (4) werden nach destillativer Aufarbeitung oder Umkondensation auf konventionelle Art gereinigt.

Eingegangen am 29. Dezember 1978 [Z 158]

- [1] R. E. Moore, J. A. Pettus, Jr., J. Mistysyn, *J. Org. Chem.* 39, 2201 (1974); L. Jaenicke, D. G. Müller, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* 30, 61 (1973).
- [2] W. v. E. Doering, W. R. Roth, *Tetrahedron* 19, 715 (1963); ähnlich geringe Ausbeuten liefert die Solvolyse von Homoallylhalogeniden: M. Hanack, H. Eggensperger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 663, 31 (1963).
- [3] Erhältlich durch Wittig-Reaktion aus (E,E)-2,4-Heptadienal.
- [4] (2b) + (2c): *Org. Synth. Coll. Vol. V*, 608; (2b): Durch Entfernung von (2c) aus dem Gemisch mit Maleinsäureanhydrid; (2c): Durch I₂-katalysierte Isomerisierung der Mischung (2b) + (2c): *J. C. H. Hwa, P. L. de Benneville, H. J. Sims, J. Am. Chem. Soc.* 82, 2537 (1960).
- [5] R. J. Crawford, D. M. Cameron, *Can. J. Chem.* 45, 691 (1967); R. J. Crawford, M. Ohno, *ibid.* 52, 3134 (1974); M. Schneider, *Angew. Chem.* 87, 717 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 707 (1975); M. Schneider, A. Erben, *ibid.* 16, 192 (1977) bzw. 16, 192 (1977); bei alkylsubstituierten 1-Pyrazolinen entstehen dagegen stets größere Mengen an offenkettigen Olefinen.
- [6] Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch und durch Elementaranalyse charakterisiert.

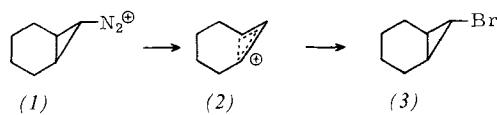
Stereochemie der nucleophilen Substitution an Cyclopropandiazonium-Ionen

Von Wolfgang Kirmse und Theodor Engbert^[*]

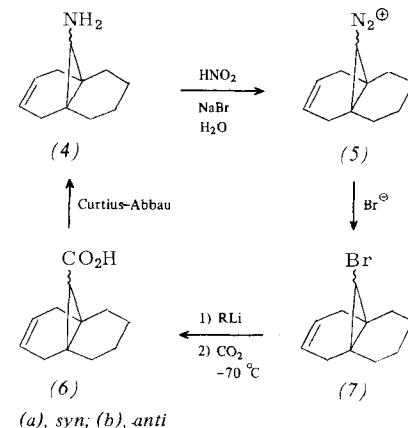
Nach MO-Berechnungen^[1] sollte an kleinen Ringen eine S_N2-Substitution mit Konfigurationserhaltung möglich sein. Während bei Cyclobutyltosylaten Inversion nachgewiesen wurde^[2], reagieren Cyclopropylhalogenide und -sulfonsäureester in der Regel unter Ringöffnung zu Allylderivaten^[3]. Wir berichten hier über das Verhalten von Cyclopropandiazonium-Ionen bei der nucleophilen Substitution.

Substitution mit Konfigurationserhaltung: Der Zerfall von *exo*-7-Norcarandiazonium-Ionen (1) in Gegenwart von Natriumbromid ergibt *exo*-7-Bromnorcaran (3) als Hauptprodukt

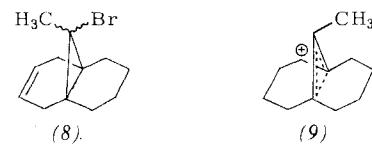
[4]. Die vollständige Retention wurde mit einem teilgeöffneten Cyclopropylkation (2)^[5a, 5] als Zwischenstufe erklärt.



Es war jedoch denkbar, daß auch ein „klassisches“ Norcarandiazonium aus sterischen Gründen nur *exo*-Produkte ergibt, oder daß eine S_N2-Substitution mit Retention stattfindet. Wir untersuchten daher ein Modell, bei dem die sterische Diskriminierung weitgehend entfällt, teilgeöffnete Zwischenstufen aber wahrscheinlich sind.



Die Desaminierung von *syn*- und *anti*-11-Aminotricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undec-3-en (4a, b) in Gegenwart von Natriumbromid ergab die Bromide mit hoher Ausbeute [(7a) bis 66 %, (7b) bis 84 %] und mit 97–99 % Retention. Wie Versuche in D₂O zeigen, stammt die geringe Menge (1–3 %) an Inversionsprodukt größtenteils aus einer Epimerisierung der Diazonium-Ionen (5a, b) über die Diazoverbindung. (Im invertierten Bromid wird 11-H bis zu 85 % gegen D ausgetauscht, im retentiv gebildeten Bromid nur zu 3–7 %.) Die Konfigurationen von (4) und (7) wurden über die Carbonsäuren (6) zugeordnet. Nur (6a) bildet ein Iodlacton^[6].

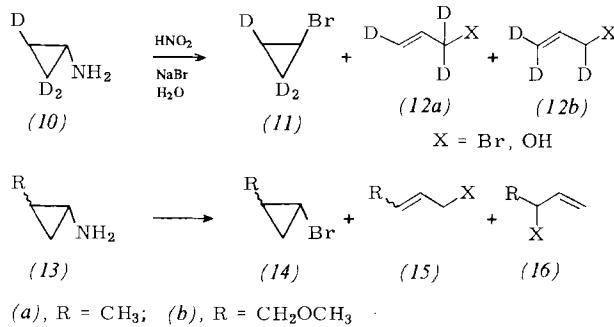


Das Verhalten der Diazonium-Ionen (5a, b) entspricht dem der tertären Bromide (8), die bei Ag⁺-katalysierter Methanolysen ebenfalls unter überwiegender Retention reagieren^[7]. Ursache der Konfigurationserhaltung ist sehr wahrscheinlich ein teilgeöffnetes Kation. Die delokalisierte, an C-11 nicht planare Struktur (9) konnte NMR-spektroskopisch in Supersäuren identifiziert werden^[8].

Substitution mit Konfigurationsumkehrung: Cyclopropandiazonium-Ionen, deren Ringöffnung unbehindert erfolgen kann, geben nur geringe Ausbeuten an Cyclopropanderivaten. Aus (E)-[2,2,3-D₃]-Cyclopropylamin (10)^[9] erhielten wir durch Desaminierung in Gegenwart von Natriumbromid 4 % [2,2,3-D₃]-Cyclopropylbromid (11) mit 94 ± 2 % Inversion. Die Stereochemie von (11) ist aus dem D-entkoppelten ¹H-NMR-Spektrum zu entnehmen: Die Kopplungskonstante der beiden Protonen beträgt in (Z)-(11) 7.1 Hz, in (E)-(11) 3.8 Hz^[9].

[*] Prof. Dr. W. Kirmse, Dr. Th. Engbert
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Die Desaminierung von *cis*-2-Methylcyclopropylamin (13a) unter analogen Bedingungen ergab 1.6–1.7% *trans*-1-Brom-2-methylcyclopropan (14a); aus *cis*-2-Methoxymethyl-



cyclopropylamin (13b) entstanden 8.5% *trans*-1-Brom-2-methoxymethylcyclopropan (14b).

Die *trans*-Amine (13a, b) ergaben Cyclopropylbromide nur in Spuren. Diese Ergebnisse entsprechen einer invertierenden Substitution, die bei den *trans*-Diazonium-Ionen durch den 2-Substituenten sterisch behindert ist, so daß sie nicht mehr mit der Ringöffnung konkurrieren kann. – Die Allylalkohole (12a)-OH und (15)-OH bilden sich stereospezifisch im Sinne einer Disrotation. Die entsprechenden Allylbromide (X = Br) sind nicht konfigurationsstabil.

Unsere Resultate widerlegen – zumindest für Stickstoff als Abgangsgruppe – das Konzept einer retentiven S_N2-Substitution am Cyclopropanring. Konfigurationserhaltung ist nur dann zu beobachten, wenn die disrotatorische Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung zwar begonnen, aber infolge entgegenwirkender Ringspannung nicht zu Ende geführt werden kann; in diesen Fällen treten wahrscheinlich teilgeöffnete Cyclopropylkationen als Zwischenstufen auf. Bei ungehinderter Ringöffnung verläuft die konkurrierende Substitution an Cyclopropandiazonium-Ionen unter Inversion.

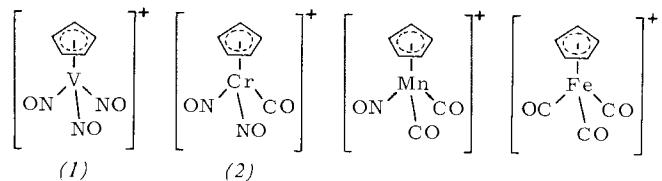
Eingegangen am 4. Januar 1979 [Z 162]

- [1] P. D. Gillespie, I. Ugi, Angew. Chem. 83, 493 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 503 (1971); W. D. Stohrer, K. R. Schmieder, Chem. Ber. 109, 285 (1976).
- [2] C. A. Maryanoff, F. Ogura, K. Mislow, Tetrahedron Lett. 1975, 4095; T. Vergnani, M. Karpf, L. Hoesch, A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 58, 2524 (1975); T. El Gomati, J. Gasteiger, D. Lenoir, I. Ugi, Chem. Ber. 109, 826 (1976).
- [3] a) U. Schöllkopf, Angew. Chem. 80, 603 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 588 (1968); P. v. R. Schleyer, W. F. Sliwinski, G. W. Van Dine, U. Schöllkopf, J. Paust, K. Fellenberger, J. Am. Chem. Soc. 94, 125 (1972); b) an 2,3-Benz-11-bromtricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undec-2-en-4-on wurde retentive Substitution beobachtet: H. Yamaguchi, K. Kawada, T. Okamoto, E. Egert, H. J. Lindner, M. Braun, R. Dammann, M. Liesner, H. Neumann, D. Seebach, Chem. Ber. 109, 1589 (1976); die Reaktion dürfte jedoch nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus verlaufen: R. W. Gray, C. B. Chapleo, T. Vergnani, A. S. Dreiding, M. Liesner, D. Seebach, Helv. Chim. Acta 59, 1547 (1976); H. J. Lindner, B. Kitschke, M. Liesner, D. Seebach, ibid. 60, 1151 (1977); c) die Umsetzung von *cis*- oder *trans*-(2-Benzoyloxycyclopropyl)trimethylammoniumiodid mit H₁/H₂O ergab *trans*-(2-Hydroxycyclopropyl)trimethylammoniumiodid: H. Kunze, Z. Naturforsch. B31, 1676 (1976).
- [4] W. Kirmse, H. Jendralla, Chem. Ber. 111, 1857 (1978).
- [5] W. Kutzelnigg, Tetrahedron Lett. 1967, 4965; D. T. Clark, G. Smale, Tetrahedron 25, 13 (1969).
- [6] G. L. Thompson, W. E. Heyd, L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 96, 3177 (1974).
- [7] P. M. Warner, S.-L. Lu, E. Myers, P. W. De Haven, R. A. Jacobson, J. Am. Chem. Soc. 99, 5102 (1977).
- [8] G. A. Olah, G. Liang, D. B. Ledlie, M. G. Costopoulos, J. Am. Chem. Soc. 99, 4196 (1977).
- [9] Synthese von (E)-[2,2-D₃]-Cyclopropancarbonsäure: K. Kobayashi, J. B. Lambert, J. Org. Chem. 42, 1254 (1977). Hieraus erhielten wir (10) durch Curtius-Abbau.

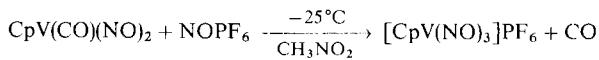
η⁵-Cyclopentadienyl(trinitrosyl)vanadium-hexafluorophosphat, [CpV(NO)₃]PF₆^[**]

Von Max Herberhold, Reinhard Klein und Paul D. Smith^[*]

Bei der Untersuchung hoch nitrosierter Metallkationen^[1] haben wir jetzt [CpV(NO)₃]⁺ (1) synthetisiert, das die bisher unvollständige Reihe der isosteren Halbsandwichkomplexe vom Typ [CpML₃]⁺ (L = CO oder NO) abschließt.



Der neue Komplex (1) entsteht nach bewährter Methode^[2], wenn der labile CO-Ligand in CpV(CO)(NO)₂^[3] durch das isoelektronische Nitrosylkation ersetzt wird:



Die Zusammensetzung des grünen, diamagnetischen Salzes [CpV(NO)₃]PF₆ ist durch Elementaranalyse und Felddesorptions-Massenspektrum (*m/e* = 206 für CpV(NO)₃)^[4] gesichert; in Nitromethan-Lösung verhält es sich wie ein 1:1-Elektrolyt. Das ausgeprägte Elektronendefizit am Zentralmetall von (1) gibt sich in den hohen $\nu(\text{NO})$ -Frequenzen im IR-Spektrum und in der starken Entschirmung der Cyclopentadienyl-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum zu erkennen. Tabelle 1 zeigt die charakteristischen spektroskopischen Daten der Kationen (1) und (2)^[5] sowie der entsprechenden Neutralkomplexe, aus denen sie durch Reaktion mit NOPF₆ erhalten werden können.

Tabelle 1. IR- und ¹H-NMR-Daten [a].

Komplex	IR [b]	¹ H-NMR [c]	
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NO})$	$\delta(\text{Cp})$
CpCr(CO) ₂ (NO)	2025, 1948	1693	5.23
[CpCr(CO)(NO) ₂]PF ₆	2142	1875, 1789	6.25
CpV(CO)(NO) ₂	2064	1723, 1629	5.71
[CpV(NO) ₃]PF ₆	—	1912, 1794	6.55 [d]

[a] Alle Messungen in Nitromethan. [b] Perkin-Elmer 297; cm^{-1} . [c] Jeol C-60-HL; δ -Werte rel. TMS int., Kalibrierung mit TMS/CHCl₃. [d] Messung bei -25°C .

Im Gegensatz zu der nun kompletten Reihe der isosteren Kationen [CpML₃]⁺ (L = CO, NO) ist in der analogen Reihe der neutralen Halbsandwichkomplexe CpML₃ das vollständig nitrosierte Endglied (CpTi(NO)₃) nach wie vor unbekannt.

Arbeitsvorschrift^[6]

CpV(CO)(NO)₂: 1.27 g (5.6 mmol) CpV(CO)₄ werden in Tetrahydrofuran gelöst und mit 1 proz. Natriumamalgam zu Na₂[CpV(CO)₃] reduziert^[3b, 7]. Das Salz wird bei $+70^\circ\text{C}$ im Hochvakuum getrocknet, in 50 ml Diethylether suspendiert und mit 2.38 g (11.1 mmol) *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid („Diazald“), gelöst in 10 ml Ether, nitrosiert. Ungleßtes wird durch Filtration (G3-Fritte) abgetrennt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand 5 mal mit je 20 ml Pentan extrahiert. Aus der Pentan-Lösung lassen sich

[*] Prof. Dr. M. Herberhold [+], Dr. R. Klein, Dr. P. D. Smith
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Lothstraße 17, D-8000 München 2

[+] Neue Anschrift: Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität, Am Birkengut, D-8580 Bayreuth.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.