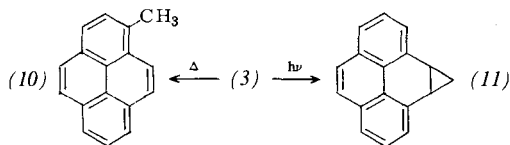


Plättchen, $F_p = 66-68^\circ\text{C}^{[8]}$ (durch Vergleich mit authentischer Probe identifiziert^[4,9]). (4) ergibt dagegen bei der Pyrolyse unter Abspaltung der Methanobrücke das hexasubstituierte Pyren^[3e]. Versuche zur Photoisomerisierung von (3) zu (3a) waren erfolglos. Durch Bestrahlung einer Lösung von (3) in Cyclohexan (6 W-Niederdruck-Quecksilberlampe, $\text{N}_2/2$ h) wurde (3) jedoch quantitativ in 4,5-Cyclopropano-4,5-dihydropyren (11)^[10] umgewandelt (durch spektroskopischen Vergleich mit authentischem Material identifiziert).



Das Metacyclophanderivat (3) lagert sich demnach bei Raumtemperatur nicht in das Dihydropyrenderivat (3a) um. Thermische und photochemische Isomerisierungen von (3) lassen sich jedoch am besten erklären, wenn man (3a) als Zwischenstufe postuliert.

Eingegangen am 26. April 1978
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 344]

- [1] K. Nakasuji, M. Katada, I. Murata, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 2515.
- [2] Übersicht: V. Boekelheide in T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito, I. Murata: *Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry*. Hirokawa Publ. Co., Tokyo 1973, Bd. 1, S. 47 ff.
- [3] a) B. A. Hess, Jr., A. S. Bailey, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2746 (1967); B. A. Hess, Jr., A. S. Bailey, B. Bartusek, V. Boekelheide, *ibid.* 91, 1665 (1969); b) B. A. Hess, Jr., V. Boekelheide, *ibid.* 97, 1672 (1969); c) H. B. Renfro, *ibid.* 90, 2199 (1968).
- [4] Ch. Jutz, R. Kirchlechner, H.-J. Seidel, *Chem. Ber.* 102, 2301 (1969).
- [5] S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 1960, 3812.
- [6] Verbindung (3) ergab korrekte Elementaranalysenwerte.
- [7] E. Vogel, persönliche Mitteilung.
- [8] Wir danken Dr. K. Yamamoto für seine Hilfe bei der Pyrolyse von (3).
- [9] H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streck, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 531, 1 (1937); L. K. Keefer, L. Wallcave, J. Loo, R. S. Peterson, *Anal. Chem.* 1971, 1411.
- [10] E. Müller, H. Kessler, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2673.

Synthese und Reaktionen von Diazoacetylchlorid - Nachweis des Diazoketens

Von Hans Jürgen Bestmann und Fouad M. Soliman^[*]

Die Umsetzung von Diazomethan (2) mit Säurechloriden zu Diazoketonen ist eine seit langem bekannte Standardreaktion^[1]. Erstaunlicherweise wurde jedoch noch niemals über die Umsetzung von Phosgen mit (2) berichtet.

Wir konnten bei der Reaktion von Phosgen (1) mit Diazomethan (2) im Molverhältnis 1:2 das bisher unbekannte Diazoacetylchlorid (3) (94%) neben Chloracetylchlorid (4) (2%) und 1,3-Dichloraceton (6) (4%) isolieren. Aus (3) bildet sich mit freierwerdendem HCl (4), das seinerseits mit (2) zu 1-Chlor-3-diazoaceton (5) reagiert, aus dem mit HCl (6) entsteht.

Bei der Reaktion von (1) mit (2) im Molverhältnis 1:4 erhält man neben (6) das Diazoketon (5). Führt man die gleiche Umsetzung in Gegenwart von Triethylamin durch (1:4:1), so entsteht nur (5).

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. F. Soliman ^[**]
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Alexander-von-Humboldt-Stendipendiat; ständige Adresse: National Research Center Dokki, Cairo (Ägypten)

(3) ist eine gelbe Flüssigkeit, die bei $15^\circ\text{C}/0.5$ Torr siedet und sich unterhalb 0°C nur langsam zersetzt; IR: 2120 ($\text{CH}-\text{N}_2$), 1720 cm^{-1} (CO); MS: $m/e = 104/106$ (M^+), $76/78$ ($M^+ - \text{N}_2$), 69 ($M^+ - \text{Cl}$), 68 ($M^+ - \text{HCl}$) etc. Letzteres Fragment deutet auf die Entstehung von Diazoketen (10) in der Gasphase hin. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (3) (in CCl_4) ist temperaturabhängig^[2]; es zeigt bei Raumtemperatur zwei Signale bei $\delta = 5.2$ und 5.5 . Die Koaleszenztemperatur liegt bei 33°C .

(3) ist ein ausgezeichnetes Diazoacetylierungsreagens. Gibt man zu einer Lösung von (3) und $\text{X}-\text{H}$ (7) ($\text{X} = \text{R}-\text{O}$, $\text{R}-\text{S}$, $\text{R}-\text{NH}$) in aprotischen Lösungsmitteln eine tertiäre Base (Molverhältnis 1:1:1), so entsteht in hoher Ausbeute ein Diazoessigesterderivat (8); das Hydrochlorid fällt aus. Tabelle 1 zeigt Beispiele.

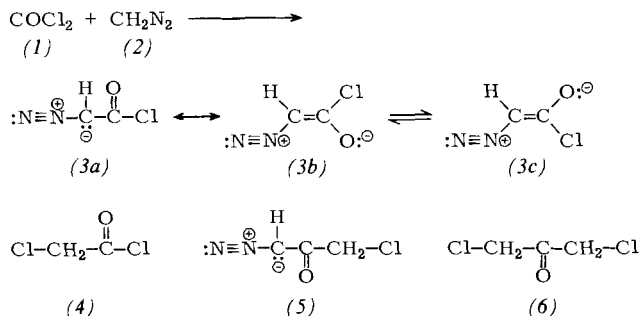
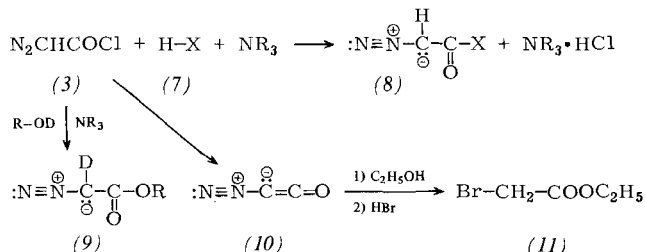


Tabelle 1. Diazoessigesterderivate (8) aus (3) und (7) mit Triethylamin in Ether; Phosphazine $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{CHCOOR}$ (12) aus (8) und Triphenylphosphan.

	X	Ausb. [%]	(8) Kp [$^\circ\text{C}/\text{Torr}$] Fp [$^\circ\text{C}$]	(12) Fp [$^\circ\text{C}$]
a	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}$	90	40/0.01	129 (Zers.)
b	$p\text{-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$	92	94	125 (Zers.)
c	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}$	86	[a]	112 (Zers.)
d	$\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{NH}$	94	140	

[a] Chromatographisch gereinigt, da sich (8c) bei der Destillation zersetzt.

Läßt man (3) mit einem deuterierten Alkohol $\text{R}-\text{OD}$ in Gegenwart einer tertiären Base reagieren, so findet man neben deuterierter Base zu einem Drittel die (8) entsprechende Verbindung (9) mit Deuterium. Ob dabei das lange gesuchte Diazoketen (10)^[3] durchlaufen wird, vermögen wir noch nicht zu entscheiden.



Wir konnten Diazoketen (10) wie folgt erzeugen und nachweisen: Zu einer siedenden Lösung von (3) in Ether, aus der das Lösungsmittel farblos überging, tropfte man bei einer Badtemperatur von 40°C eine etherische Lösung von Diazabicyclooctan. Sofort wurde das Destillat schwach gelb. Es wurde in einer Vorlage mit Ethanol aufgefangen. Nach Vertreiben des Ethers aus dem Destillat zeigte der Rückstand im IR-Spektrum bei 2100 cm^{-1} die für Diazoessigester (8), $\text{X} = \text{OC}_2\text{H}_5$, typische Bande. Bei Zugabe von HBr zum Destillat wurde Stickstoff freigesetzt, und es ließ sich gaschromatographisch Bromessigester (11) nachweisen (Ausbeute

4%). Der in der Vorlage gebildete Diazoessigester (8), $X=OC_2H_5$, kann nicht aus eventuell überdestilliertem (3) und Ethanol entstanden sein, da das dabei freiwerdende HCl den Diazoessigester in Chloressigester umwandeln würde.

Eingegangen am 16. August 1979 [Z 348]

[1] Vgl. M. Regitz: Diazoalkane. Thieme, Stuttgart 1977.

[2] F. Kaplan, G. K. Meloy, J. Am. Chem. Soc. 88, 950 (1966).

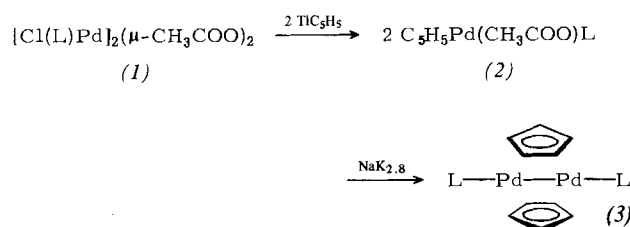
[3] Vgl. Bemerkung von H. Gilman, Adv. Organomet. Chem. 7, 2 (1968).

Synthese und Strukturdynamik von Bis(cyclopentadienyl)phosphanpalladium-Komplexen^[1]

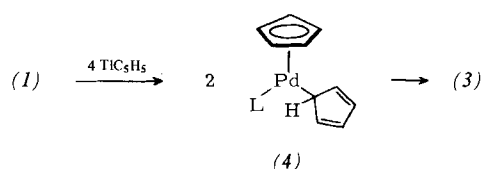
Von Helmut Werner und Hans-Jürgen Kraus^[*]

Professor André S. Dreiding zum 60. Geburtstag gewidmet

Palladocen $Pd(C_5H_5)_2$ ist bis jetzt nicht bekannt^[2]. Vor kurzem konnten wir jedoch den zweikernigen Sandwichkomplex (3), $L=P(iPr)_3$, über die in situ gebildete Zwischenstufe (2) synthetisieren^[3]:



Bei Versuchen zur Isolierung von (2) beobachteten wir, daß (3) auch unmittelbar aus (1) und Cyclopentadienylthallium entsteht. Diese „Eintopfsynthese“ des Zweikernkomplexes sollte über (4) als Zwischenstufe verlaufen, die – wahrscheinlich über ein $C_5H_5Pd(L)$ -Radikal – zu (3) reagiert:



Es gelang jetzt, Verbindungen des Typs (4) zu isolieren und nachzuweisen, daß sie – zumindest in Lösung – eine fluktuierende Struktur besitzen.

Umsetzung von (1) [$L=PMe_3$, $P(iPr)_3$, PPh_3] mit TiC_5H_5 (Molverhältnis $\approx 1:4.4$) in Benzol bei Raumtemperatur ergibt nach wenigen Minuten eine dunkelgrüne Lösung, aus der nach Abziehen des Solvens und Extrahieren mit Pentan grüne Kristalle von (4) erhalten werden (Ausbeute 60–85%). Diese sind nur wenig luftempfindlich und bei $-20^\circ C$ längere Zeit haltbar. Sie reagieren bei $25^\circ C$ in Toluol langsam zu (3); für $L=PMe_3$ ist die Reaktion zu $(\mu-C_5H_5)_2Pd_2(PMe_3)_2$ nach ca. 9 Tagen beendet. Aus (4) und $CHCl_3$ entstehen die Verbindungen $(\eta^5-C_5H_5)Pd(L)Cl$ ^[4].

Die Zusammensetzung der Komplexe (4a) [$L=PMe_3$], (4b) [$L=P(iPr)_3$] und (4c) [$L=PPh_3$] ist durch Elementaranalyse und Massenspektrum gesichert. Die Massenspektren (70 eV; Einlaßtemperatur 60–120 $^\circ C$) zeigen das Molekülion mit relativ hoher Intensität und übereinstimmend PdL^+ als intensitätsstärkstes Bruchstück. In den 1H -NMR-Spektren erscheint bei Raumtemperatur ein einziges scharfes Signal

für die 10 Protonen der beiden Cyclopentadienylliganden. Dieses Signal verbreitert sich beim Abkühlen bis zu einem flachen Buckel (z. B. für (4b) bei $-23^\circ C$). Bei $-47^\circ C$ treten im Fall von (4b) (siehe Abb. 1) im C_5H_5 -Bereich zwei unterschiedlich breite Signale gleicher Intensität auf. Kühlt man weiter ab, wird das Signal bei $\delta=5.04$ zunehmend schärfer und läßt bei $-80^\circ C$ eine PH-Kopplung von 1.6 Hz erkennen; das Signal bei $\delta=6.20$ verbreitert sich dagegen unterhalb $-50^\circ C$ wieder und koalesziert bei ca. $-80^\circ C$. Aufgrund der chemischen Verschiebung ist das erstgenannte Signal eindeutig den $\eta^5-C_5H_5$ -Protonen und das zweite den $\eta^1-C_5H_5$ -Protonen zuzuordnen.

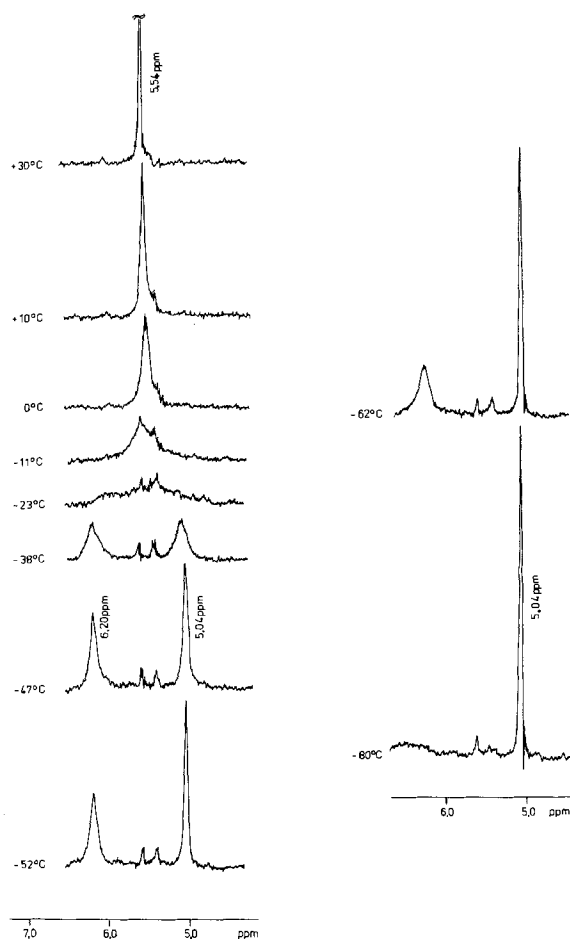


Abb. 1. 1H -NMR-Spektren von $(\pi-Cp)Pd(\sigma-Cp)[P(iPr)_3]$ (4b).

Aus den Veränderungen der NMR-Spektren schließen wir, daß bei höherer Temperatur (für (4b) oberhalb etwa $-25^\circ C$) zwei dynamische Prozesse gleichzeitig ablaufen: Derjenige mit der größeren Aktivierungsenergie ist ein π/σ -(η^5/η^1)-Austausch der beiden unterschiedlich gebundenen Cyclopentadienylliganden; derjenige mit der kleineren Aktivierungsenergie, der für die verwendeten Phosphane erst unterhalb $-80^\circ C$ eingefroren werden kann, ist eine metallotrope Umlagerung des Cyclopentadienderivats C_5H_5X , d. h. eine Wanderung der Gruppe $X=Pd(PR_3)(\eta^5-C_5H_5)$ um den Ring. Die Geschwindigkeit sowohl des Ringaustauschs als auch der metallotropen Umlagerung ist von der Größe des Phosphanliganden abhängig. Daher sinkt z. B. die Koaleszenztemperatur für den Prozeß mit der größeren Aktivierungsenergie gemäß $PR_3=P(iPr)_3$ (ca. $-25^\circ C$) $>$ PPh_3 (ca. $-30^\circ C$) $>$ PMe_3 (ca. $-65^\circ C$).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von (4b) bestätigt die Aussagen über die Dynamik dieses Moleküls. Bei $+35^\circ C$ (in $[D_8]$ -Toluol) beobachtet man im Bereich der Ring-C-Atome ein

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. H. J. Kraus
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg