

wenn die Reaktivität solcher Systeme nicht durch die Natur der Metall-Metall-Bindung selbst gelenkt wird^[10].

Eingegangen am 11. Februar 1981 [Z 886]

CAS-Registry-Nummer:
(1): 57603-41-5

- [1] Übersichten: a) W. A. Herrmann, Angew. Chem. 90, 855 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 800 (1978); b) Adv. Organomet. Chem. 20 (1981), im Druck; c) Pure Appl. Chem., im Druck.
- [2] R. C. Brady III, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 102, 6181 (1980); vgl. [1b].
- [3] a) P. Hofmann, Angew. Chem. 91, 591 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 554 (1979); b) A. R. Pinhas, T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, Helv. Chim. Acta 63, 29 (1980); c) D. Calabro, D. L. Lichtenberger, W. A. Herrmann, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [4] W. A. Herrmann, B. Reiter, H. Biersack, J. Organomet. Chem. 97, 245 (1975).
- [5] Vgl. M. Creswick, I. Bernal, W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. 172, C 39 (1979); M. Creswick, I. Bernal, B. Reiter, W. A. Herrmann, Inorg. Chem., im Druck; zit. Lit.
- [6] D. Ajò, M. Casarin, G. Granozzi, I. Fragalà, XIIITH Cong. Naz. Chim. Inorg., Camerino (Italien) 1980, Abstract C 15 (CNDO-Rechnung). - SCCCMO-Rechnungen: D. A. Clemente, B. Rees, unveröffentlichte Ergebnisse 1980.
- [7] M. Martin, B. Rees, A. Mitschler, Acta Crystallogr., im Druck.
- [8] Sehr wahrscheinlich ist das Fehlen größerer Ladungsdichte entlang der Mn—Mn-Bindung auf den sehr kleinen Wert der 3d(Metall)-Dichte im Zentrum dieser Bindung zurückzuführen. Nimmt man z. B. ein bindendes Orbital der Art $(2+2S)^{-1/2}(d+d')$ an (mit S als Maß für die Überlappung der metallzentrierten Orbitale d bzw. d'), so ergibt sich im Mittelpunkt der Mn—Mn-Bindung eine Dichte von $4(1+S)^{-1}d^2$ und eine Deformationsdichte mit fünf 3d-Elektronen des Metallatoms von $2(1-S)d^2/(1+S)$. Hieraus wiederum folgen Werte in der Größenordnung von nur $0.03 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$! Somit widersprechen die Ergebnisse der Elektronendichthebestimmung nicht dem Vorliegen einer Mn—Mn-Bindung. M—M-Bindungen in solchen Komplexen sind indirekt auch NMR-spektroskopisch klar diagnostizierbar [1b, c].
- [9] A. Mitschler, B. Rees, M. S. Lehmann, J. Am. Chem. Soc. 100, 3390 (1978).
- [10] Beispiele: a) W. A. Herrmann, J. Plank, E. Guggolz, M. L. Ziegler, Angew. Chem. 92, 660 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 651 (1980); b) W. A. Herrmann, J. Plank, D. Riedel, M. L. Ziegler, K. Weidenhamer, E. Guggolz, B. Balbach, J. Am. Chem. Soc. 103, 63 (1981); c) M. B. Hursthouse, R. A. Jones, K. M. Abdul Malik, G. Wilkinson, ibid. 101, 4128 (1979); d) P. A. Dimas, E. N. Duesler, R. J. Lawson, J. R. Shapley, ibid. 102, 7787 (1980).

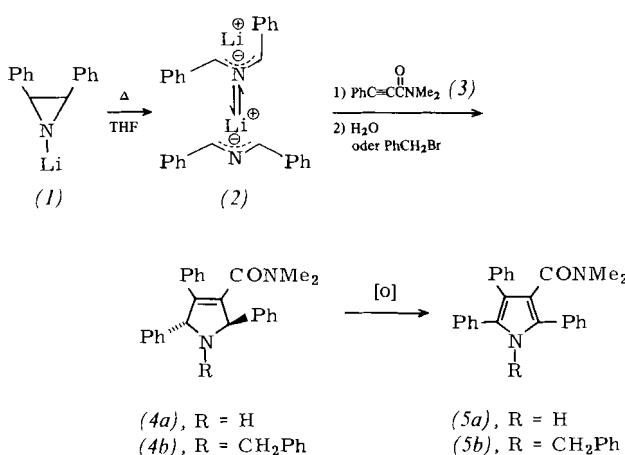
Anionische Cycloaddition an elektronenarme Alkine – Synthese und Stereochemie von 3-Pyrrolin-3-carbonsäure-N,N-dimethylamiden

Von Liliane Vo Quang, Henri Gaessler und
Yen Vo Quang^[*]

1,3-Diphenyl-2-azaallyl-lithium (2)^[1] reagiert mit Alkinen in quantitativer Ausbeute zu 3-Pyrrolinen^[2]. Um die Anwendbarkeit dieser Reaktion zu prüfen, setzten wir nun (2) mit Phenylpropionsäure-N,N-dimethylamid (3) um. Dabei entsteht 2,4,5-Triphenyl-3-pyrrolin-3-carbonsäure-N,N-dimethylamid (4a), ein Hinweis darauf, daß Alkine mit elektronenanziehenden Substituenten keineswegs ungeeignet^[3] für die anionische Cycloaddition sind.

Das N-lithiierte *cis*-2,3-Diphenylaziridin (1)^[1] wandelt sich in siedendem Tetrahydrofuran (THF) unter Argon in das Anion (2) um, das seinerseits bei -70°C durch langsame Zugabe einer äquimolaren Menge des Alkins (3) abgefangen werden kann. Aus dem nach vollständigem Um-

satz (5 h, NMR-spektroskopisch kontrolliert) hydrolysierten Gemisch konnte in 46% Ausbeute das Pyrrolin (4a)^[4] isoliert werden. An der Luft oxidiert es sehr leicht – zum



Teil schon bei der Aufarbeitung sowohl im Dunkeln als auch bei Tageslicht, vollständig aber in Chloroform innerhalb weniger Stunden –, wobei das Pyrrol-Derivat (5a) entsteht. Aus dem Produktgemisch der Cycloaddition wurden noch das Pyrrol (5a) (22% Ausbeute) und ein polymeres Pyrrol (20%), das massenspektroskopisch charakterisiert wurde, gewonnen.

Mit der Methode nach Hill und Chan^[5] konnten wir zeigen, daß das 3-Pyrrolin (4a) bezüglich C-2 und C-5 *trans*-konfiguriert ist: Als Folge des Fehlens einer Symmetrieebene in α,α' -*trans*-disubstituierten heterocyclischen Aminen, in denen die beiden Substituenten gleich sind, sind die beiden CH_2 -Protonen des jeweiligen *N*-Benzyl-Derivats stereochemisch und magnetisch nicht äquivalent; dieses Phänomen wurde z. B. am 1,3-Isoindolinindicarbonsäuredimethylester beobachtet^[6].

Setzt man das Reaktionsgemisch der Cycloaddition vor der Hydrolyse mit Benzylbromid um, so wird in 20% Ausbeute 1-Benzyl-2,4,5-triphenyl-3-pyrrolin-3-carbonsäure-N,N-dimethylamid (4b) erhalten, das an der Luft zum Pyrrol (5b) oxidiert wird. Nach dem ^1H -NMR-Spektrum liegt nur das *trans*-Isomer (4b) vor (Tabelle 1). Die große Kopplungskonstante $J_{2,5}$ in (4a) und (4b) ist von gleicher Größenordnung wie sie früher für derartige Verbindungen gemessen wurde^[7].

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten von (4) und (5) (δ -Werte, bezogen auf TMS).

Verb. R	H-2	H-5	NMe ₂	Solvans	
(4a)	2.40(s) 2.40(s)	5.84(s) 5.74(d)[a]	5.84(s) 5.88(d)[a]	2.15(s), 2.70(s) 1.87(s), 2.46(s)	CDCl ₃ C ₆ D ₆
(4b)	3.82(d), 3.34(d)[b]	5.62(d)[a]	5.56(d)[a]	2.34(s), 2.69(s)	C ₆ D ₆
(5a)	9.4(s)	—	—	2.52(s), 2.82(s)	CDCl ₃
(5b)	5.11(s)	—	—	2.55(s), 2.79(s)	CDCl ₃

[a] $J_{2,5} = 5.6 \text{ Hz}$. [b] $J = 14.2 \text{ Hz}$.

Die beschriebene Route sollte sich allgemein eignen, stereospezifisch 3-Pyrrolin-Derivate zu synthetisieren, für die es erst relativ wenige Beispiele gibt, obwohl sie auch als biologisch aktive Verbindungen von Interesse sind^[8]. Wir haben auf diesem Weg auch 3-Diphenylphosphino-2,4,5-triphenyl-3-pyrrolin (31% Ausbeute; ^1H -NMR: $\delta = 5.72$ (d, H-2), 5.24 (d, H-5; $J_{2,5} = 4.5 \text{ Hz}$) hergestellt.

Eingegangen am 22. Dezember 1980 [Z 875]

[*] Dr. Y. Vo Quang, Dipl.-Ing. H. Gaessler, Dr. L. Vo Quang
Laboratoire de Recherches de Chimie Organique
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris
11, rue Pierre-et-Marie-Curie, F-75231 Paris Cedex 05 (Frankreich)

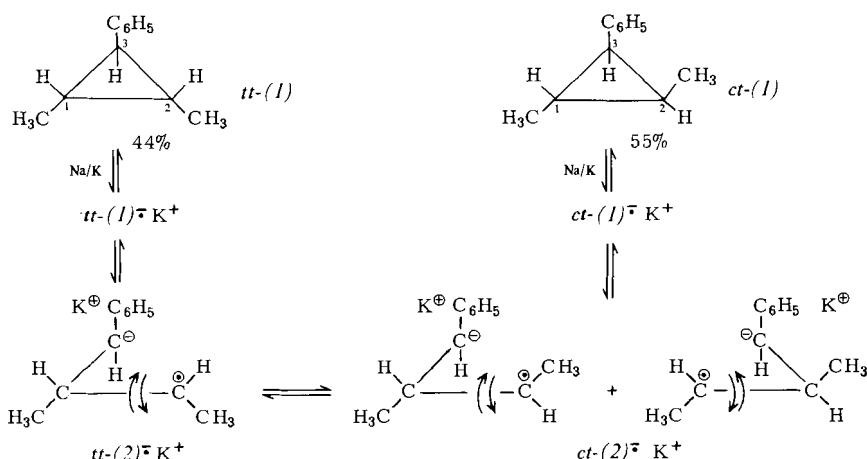
- [1] T. Kauffmann, Angew. Chem. 86, 715 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 627 (1974), zit. Lit.
[2] L. Vo Quang, Y. Vo Quang, Tetrahedron Lett. 1978, 4679.
[3] a) T. Kauffmann, H. Ahlers, A. Hansen, H. Schulz, H.-J. Tilhard, A. Vahrenhorst, Angew. Chem. 89, 107 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 119 (1977); b) S. Sinbandhit, J. Hamelin, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 768.
[4] Alle Verbindungen ergaben passende Spektren.
[5] R. K. Hill, T. Chan, Tetrahedron 21, 2015 (1965).
[6] G. Cignarella, A. Vigevani, Gazz. Chim. Ital. 98, 1474 (1968).
[7] T. J. Batterham, N. V. Riggs, A. V. Robertson, W. R. J. Simpson, Aust. J. Chem. 22, 725 (1969).
[8] A. R. Mattocks, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1978, 896.

Stereoisomerisierung arylsubstituierter Cyclopropane via Trimethylen-Radikalionen^[*]

Von Gernot Boche und Helmut Wintermayr[†]

Die *thermische* Stereoisomerisierung von Cyclopropanen, die über Trimethylen-Zwischenstufen verläuft, gehört zu den am besten dokumentierten Reaktionen^[1a], und auch die *photochemische* Isomerisierung ist gut untersucht^[1b]. Wir berichten im folgenden über die durch *Elektronentransfer* (homogen: Naphthalinkalium (K^+N^-); heterogen: Natrium-Kalium-Legierung (Na/K)) katalysierte Reaktion. Als Zwischenstufen treten dabei Cyclopropan- und Trimethylen-Radikalionen auf.

Röhrt man 146 mg (1.00 mmol) *trans,trans*-1,2-Dimethyl-3-phenylcyclopropan *tt*-(1)^[2] mit 621 mg (20.0 mmol) Na/K (1:1)-Legierung in 10 mL Tetrahydrofuran (THF) bei 20 °C, dann werden nach 16 min in 68% Ausbeute neben *tt*-(1) 1,2-*cis,trans*- und 1,2-*cis,cis*-Dimethyl-3-phenylcyclopropan^[2] *ct*-(1) bzw. *cc*-(1) im Verhältnis 44:55:<1^[3] erhalten (Schema 1). Auch aus Gemischen von *cc*-(1):*tt*-(1) = 2.47 und 1.71 entstehen unter ähnlichen Bedingungen Gemische desselben Verhältnisses, das sich bei fortgesetztem Rühren nicht verändert.

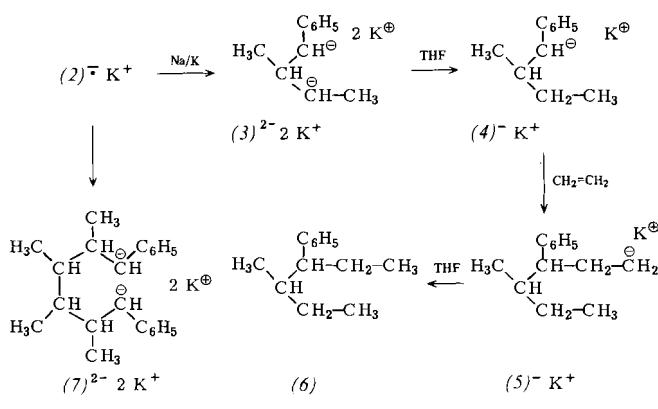


Schema 1.

Diese Stereoisomerisierung unterscheidet sich wesentlich von einer *Base-katalysierten*, die Closs^[2] durchführte: Nach 17 (!) h hatte sich aus *cc*-(1) mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in Dimethylsulfoxid bei 100 °C (!) ein 50:1-Gleichgewicht zwischen *tt*-(1) und *cc*-(1) gebildet. Zwi-

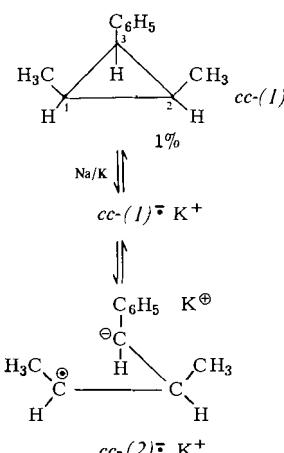
schenstufe ist hierbei das benzyllische Cyclopropyl-Anion von *tt*-(1) und *cc*-(1).

Das Auftreten von *ct*-(1) bei der Isomerisierung mit Na/K-Legierung verlangt einen Bindungsbruch zwischen C¹C³ oder C²C³^[4]. Elektronentransfer von Na/K auf (1) zu den Phenylcyclopropan-Radikalionen (1)^{•-}K⁺, gefolgt von Ringöffnung zu den Trimethylen-Radikalionen (2)^{•-}K⁺, Rotation, Ringschluß und Rücktransfer des Elektrons (Schema 1) erklären diesen Sachverhalt, der folgendermaßen bestätigt wird: Bei längerer Reaktionszeit nimmt die Ausbeute an (1) zugunsten dreier neuer Produkte ab. So erhält man nach 60 h 16% (4)^{•-}K⁺, 47% (6) und 37% (7)²⁻2K^{+[5]} (Schema 2).



Schema 2.

(4)^{•-}K⁺ und (6) entstehen aus den Trimethylen-Radikalionen (2)^{•-}K⁺ durch Absfangen mit Na/K-Legierung, wobei intermedial die Dikalium-Verbindung (3)²⁻2K⁺ auftritt. Diese wird von THF spontan zum benzyllischen



Monoanion (4)^{•-}K^{+[6]} protoniert^[7]. Dabei gebildetes Ethylen^[7] reagiert, insbesondere bei längerer Reaktionszeit, mit (4)^{•-}K⁺ zu dem Addukt (5)^{•-}K⁺, welches – durch abermäßige Reaktion mit THF – (6)^[6] ergibt^[8].

(7)²⁻2K⁺ ist eines von drei Diastereomerenpaaren, die bei der Dimerisierung der Trimethylen-Radikalionen (2)^{•-}K^{+[9]} entstehen können. Nach Protonierung mit Methanol ließen sich in der Tat – wie eine Analyse durch Gaschromatographie-Massenspektroskopie (GC-MS) zeigt – drei „Dimere“ der Masse 294.240 (ber. 294.2348) nachweisen; ihr Zerfall lässt auf 1,1-, 1,3- und 3,3-Dimerisierung schließen^[10].

[*] Prof. Dr. G. Boche [†], Dipl.-Chem. H. Wintermayr
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[+] Korrespondenzautor. Neue Adresse:
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.