

Die Umeesterungsreaktion (2) der Ester **3b** und **4b** zeigt bei Verwendung von Diol, das an den OH-Gruppen deuteriert ist, einen kinetischen Deuterium-Isotopeneffekt von  $k_H/k_D=4-5$ . Ein solcher Isotopeneffekt konnte bei den Estern **5a**, **6b** und **8b** nicht nachgewiesen werden. Daraus muß geschlossen werden, daß bei der Umeesterung von Estern **3** und **4** der Protonentransfer (Schritt B, Schema 1) geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei den Estern **6** und **8** (und wohl auch **7**) wird offenbar dieser Protonentransfer durch eine in geeignetem Abstand vorhandene basische Gruppierung so stark beschleunigt, daß jetzt ein anderer (wahrscheinlich C) der langsamste Schritt wird. Beim Ester **1** dürfte Schritt A wegen der Konkurrenz mit der B-N-Bindung, bei den Estern **2** und **5**<sup>[8]</sup> wegen sterischer Hinderung geschwindigkeitsbestimmend sein.

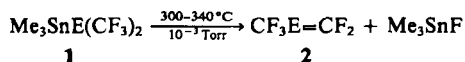
Eingegangen am 24. Mai 1984 [Z 852]

- [1] G. Wulff, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 2093.
- [2] Siehe z. B. auch: U. Glad, S. Ohlson, L. Hansson, U. Mannson, K. Mosbach, *J. Chromatogr.* 200 (1980) 254; Firmenschrift: *Boronate Ligands in Biochemical Separations*, Amicon Corporation, Danvers 1981.
- [3] M. Lauer, H. Böhnke, R. Grotstollen, M. Salehnia, G. Wulff, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [4] Die Ester 1, 2, 3, 7 und 8 wurden nach konventionellen Methoden neu synthetisiert und charakterisiert. Zur Herstellung der übrigen Ester siehe [3] und dort zitierte Literatur.
- [5] T. Burgemeister, R. Grobe-Einsler, R. Grotstollen, A. Mannschreck, G. Wulff, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3403.
- [6] A. J. Kirby, *Adv. Phys. Org. Chem.* 17 (1980) 183.
- [7] Siehe z. B. H. Nöth, B. Wrackmeyer: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin 1978.
- [8] Der außerordentlich starke Abfall der Geschwindigkeit durch Einführung einer  $\alpha$ -Methylgruppe (von **6a** zu **5a**) ist mit den gegenwärtigen Daten nicht vollständig erklärbar.

### Einfache Synthese von Heteroalkenen $\text{CF}_3\text{E}=\text{CF}_2$ ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ )\*\*

Von *Joseph Grobe\** und *Duc Le Van*

Das Phosphaalken  $\text{CF}_3\text{P}=\text{CF}_2$  **2a** wurde bisher durch baseinduzierte HF-Abspaltung aus  $(\text{CF}_3)_2\text{PH}^{[1]}$  oder durch basekatalysierte Umsetzung von Dimethylzink mit  $(\text{CF}_3)_2\text{PH}^{[2]}$  hergestellt, d. h. durch Verfahren, die **2a** nicht rein und nur in geringen Ausbeuten liefern. Bei der erneuten Untersuchung der Zerfallsreaktion der Stannane **1**<sup>[3]</sup> fanden wir nun eine einfache, quantitative Synthesemethode für **2**.



a.  $E = P$ ; b.  $E = As$

Die Heteroalkene **2** entstehen durch Thermolyse von **1** bei  $10^{-3}$  Torr und werden aus der Gasphase auf  $-196^{\circ}\text{C}$  abgeschreckt. Pyrolyseexperimente im Einlaßteil eines Massenspektrometers ergeben einen optimalen Temperaturbereich von  $300\text{--}340^{\circ}\text{C}$ . Nicht umgesetztes **1** wird so oft er-

neut durch die Heizzone geleitet, bis die Umsetzung von **1** zu **2** vollständig ist<sup>[4]</sup>. Das Phosphaalken **2a** läßt sich ohne nachweisbaren Verlust im Hochvakuum bei  $10^{-3}$  Torr umkondensieren, während das neue Arsaalken **2b** sehr rasch di- oder polymerisiert; trotzdem konnte es wie **2a** durch ein Tieftemperatur-<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum eindeutig charakterisiert werden (Abb. 1, Tabelle 1).

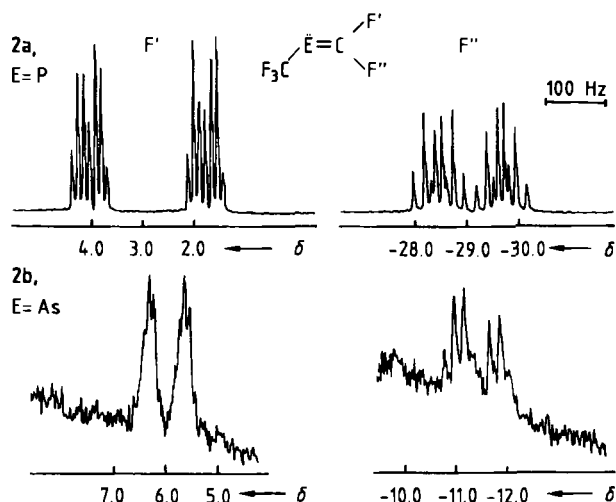
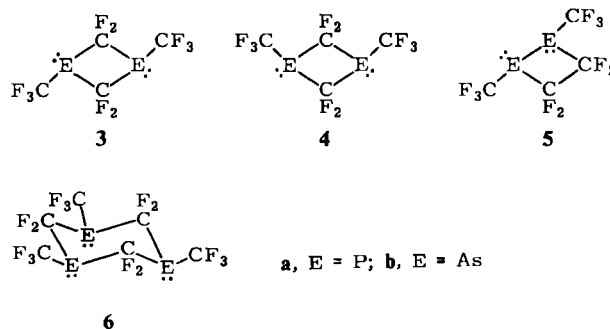


Abb. 1. Ausschnitte aus den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von **2a** (oben) und **2b** (unten); es ist jeweils der Bereich der  $\text{CF}_2$ -Gruppe abgebildet.

In den Massenspektren werden außer den Molekülpeaks [**2a**:  $m/z$  150 ( $M^+$ ); **2b**:  $m/z$  194 ( $M^+$ )] ähnliche Abbaumuster beobachtet.  $\text{CF}_3\text{As}=\text{CF}_2$  ist das bisher kleinste isolierte  $\text{As}=\text{C}(\text{p-p})\pi$ -System<sup>[5]</sup>.

Überraschend ist die für **2a** in ca. 10proz. organischen Lösungen (z. B. Toluol, Pentan) beobachtete kinetische Stabilität: So ist selbst bei 25°C erst nach etwa 10 h das Dimer nachzuweisen. Dagegen führt rasches Auftauen der Monomere in kondensierter Phase von -196°C auf Raumtemperatur zu den Polymeren (CF<sub>3</sub>ECF<sub>2</sub>)<sub>x</sub><sup>[3]</sup>. Leitet man die Heteroalkene bei 10<sup>-3</sup> Torr durch ein auf -78°C gekühltes U-Rohr, so bilden sich neben einem geringen Anteil Trimere **6** die Dimere **3-5**. Die Identifizierung der neuen cyclischen Arsenverbindungen **3b-6b** gelingt durch Vergleich der <sup>19</sup>F-NMR-Daten (Tabelle 1) mit den Literaturwerten von **3a-6a**<sup>[2,6]</sup>.



Die Vierring-Heterocyclen **3** mit *trans*-ständigen CF<sub>3</sub>-Gruppen sind die Hauptprodukte der [2 + 2]-Cycloaddition, während nur wenig *cis*-Verbindungen **4** und Kopf/Kopf-Isomere **5** entstehen; die Produktverteilung ist unter gleichen Reaktionsbedingungen für Phosphor- und Arsenverbindungen unterschiedlich:

$$\begin{aligned} 3a : 4a : 5a : 6a &= 85 : 9 : 2 : 4 \\ 3b : 4b : 5b : 6b &= 64 : 21 : 3 : 12 \end{aligned}$$

[\*] Prof. Dr. J. Grobe, Dr. D. Le Van  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[\*\*] Reaktive E=C-(p-p) $\pi$ -Systeme, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.

Grund dafür dürfte die größere Reaktivität von **2b** sein, die auch bei weniger günstigen Orientierungen der Monomere zueinander Reaktionen zuläßt. In Lösung wandeln sich die *cis*-Isomere **4a** und **4b** nur sehr langsam in die stabileren *trans*-Isomere **3a** bzw. **3b** um.

**3b** hat ein besonders einfaches  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum, das durch zwei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 3:2 für die beiden  $\text{CF}_3$ -Gruppen (Quintett) und die  $\text{CF}_2$ -Ringglieder (Septett) auf eine planare Ringstruktur schließen läßt (Tabelle 1).

Die Eliminierung von  $\text{Me}_3\text{SnF}$  konnte auch zur Herstellung anderer Heteroalkene genutzt werden. So bildet sich die neue Verbindung  $\text{Me}_3\text{SnP}=\text{CF}_2$  durch Thermolyse von

Tabelle 1.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten von **2a** und **2b–6b** [a]. F', F'' siehe Abb. 1.

<b>2a</b> : $\delta = -44.4$ (ddd) $\text{CF}_3$ , 2.9 (ddq) F', -29.1 (ddq) F''; $^2J(\text{PF}) = 57.4$ , $^2J(\text{PF}') = 192.0$ , $^2J(\text{PF}'') = 103.0$ , $^2J(\text{F'F}'') = 29.2$ , $^4J(\text{FF}) = 10.0$ , $^4J(\text{FF}') = 18.0$
<b>2b</b> : $\delta = -41.2$ (dd) $\text{CF}_3$ , 6.0 (dq) F', -11.4 (dq) F''; $^2J(\text{F'F}'') = 60.0$ , $^4J(\text{FF}') = 8.5$ , $^4J(\text{FF}'') = 17.0$
<b>3b</b> : $\delta = -44.3$ (quint) $\text{CF}_3$ , -90.4 (sept) $\text{CF}_2$ ; $^4J(\text{FF}) = 7.5$
<b>4b</b> : $\delta = -43.3$ (tt) $\text{CF}_3$ , $\text{CF}_2$ : AB-System, $\delta_A = -77.8$ , $\delta_B = -96.2$ ; $^2J(\text{F(AB)}) = 260$ , $^4J(\text{FF}) = 10.5$ , 4.5
<b>5b</b> : $\delta = -39.6$ (quint, br.) $\text{CF}_3$ , -92.9 (br.) $\text{CF}_2$ ; $^4J(\text{FF}) = 7.0$
<b>6b</b> : $\delta = -42.1$ (quint), -41.1 (m, br.) $\text{CF}_3$ ; -72.4 (m, br.), -74.1 (m, br.), -80.7 (m, br.) $\text{CF}_2$ ; $^4J(\text{FF}) = 7.0$

[a] Die Daten von **3a–6a** stimmen mit Literaturwerten [2, 6] überein.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten (84.66 MHz) **2a**:  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ,  $-60^\circ\text{C}$ ; **2b**:  $[\text{D}_6]\text{Dimethylether}$ ,  $-110^\circ\text{C}$ ; **3b–6b**:  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ,  $28^\circ\text{C}$ ; externer Standard:  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $J$  [Hz]. Angaben für **2a** in [1] nicht vollständig.

$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{PCF}_3$ , und die bekannten instabilen Thia- und Selenoalkene  $\text{E}'=\text{CF}_2$  ( $\text{E}'=\text{S}$ ,  $\text{Se}$ )<sup>[7]</sup> lassen sich aus  $\text{Me}_3\text{SnE}/\text{CF}_3$  quantitativ gewinnen.

Eingegangen am 27. April,  
in veränderter Fassung am 29. Juni 1984 [Z 815]

- [1] H. Eshtiagh-Hosseni, H. Kroto, J. F. Nixon, O. Ohashi, *J. Organomet. Chem.* 181 (1979) C1.
- [2] A. B. Burg, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3734; 22 (1983) 2573.
- [3] S. Ansari, J. Grobe, P. Schmid, *J. Fluorine Chem.* 2 (1972/73) 281; S. Ansari, J. Grobe, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 531; P. Dehnert, J. Grobe, D. Le Van, *ibid.* 36 (1981) 48.
- [4] Arbeitsvorschrift: 3.33 g (10 mmol) **1a** oder 1.9 g (5 mmol) **1b** werden bei 0.001 Torr durch ein Pyrolyserohr von 250 mm Länge und 18 mm Durchmesser gesaugt (**1a** bei  $300^\circ\text{C}$ , **1b** bei  $340^\circ\text{C}$ ). **1a** bzw. **1b** werden in Kühlfallen bei  $-78^\circ\text{C}$ , **2a** bzw. **2b** bei  $-196^\circ\text{C}$  kondensiert, schwerflüchtiges  $(\text{Me}_3\text{SnF})_n$  scheidet sich unmittelbar hinter der Heizzone ab. Nicht umgesetztes **1a** bzw. **1b** wird erneut pyrolysiert (vollständige Umsetzung nach ca. fünf Cyclen). **2a** bzw. **2b** bilden sich quantitativ; die isolierbaren Ausbeuten betragen 1.38 g (92%) **2a** bzw. (in  $[\text{D}_6]\text{Dimethylether}$  bei  $-110^\circ\text{C}$ ) ca. 10% **2b** neben ca. 90% **3b–6b**.
- [5] G. Becker, G. Gutekunst, *Angew. Chem.* 89 (1977) 477; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 463; P. Jutzi, *ibid.* 87 (1975) 269 bzw. 14 (1975) 232.
- [6] D. K. Kang, A. B. Burg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 763; L. Maya, A. B. Burg, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 698.
- [7] K. Wittel, A. Haas, H. Bock, *Chem. Ber.* 105 (1972) 3865; A. Haas, B. Koch, N. Welcman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 427 (1976) 114; H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus, B. Solouki, E. Weißflog, *Chem. Ber.* 117 (1984) 187.

## Neue Synthese und Molekülstruktur des Pyren-Isomers Dicyclohepta[cd,gh]pentalen (Azuleno[2,1,8-ija]azulen)

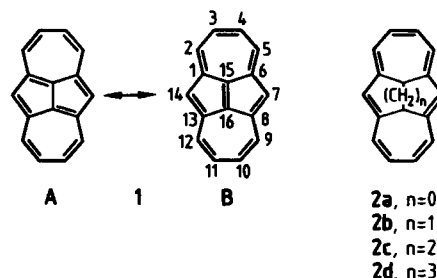
Von Emanuel Vogel\*, Herbert Wieland, Lutz Schmalstieg und Johann Lex

Professor Virgil Boekelheide zum 65. Geburtstag gewidmet

Das Pyren-Isomer Dicyclohepta[cd,gh]pentalen (Azuleno[2,1,8-ija]azulen) **1**<sup>(1)</sup> kann nach spektroskopischen Un-

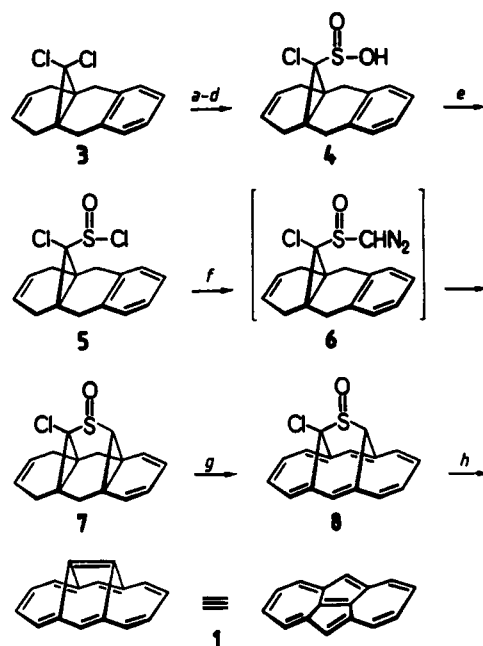
[\*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. H. Wieland, L. Schmalstieg, Dr. J. Lex  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

tersuchungen<sup>[2]</sup> in grober Näherung als  $14\pi$ -Hückel-Perimeter mit einer zentralen C=C-Brücke aufgefaßt werden (großes Gewicht der Resonanzstruktur **B**; Annulen-Numerierung). Die Verwandtschaft von **1** mit den überbrückten [14]Annulenen **2**<sup>[3]</sup> beruht somit nicht nur auf formaler



struktureller Analogie, sondern erstreckt sich auch auf die Natur des  $\pi$ -Elektronensystems. Eine Röntgen-Strukturanalyse war damals nicht möglich<sup>[1a]</sup>, so daß der unterstellte ebene Bau des Moleküls nicht gesichert war. Wegen des schwierigen Zugangs zu **1** konnte auch die reizvolle chemische Frage, ob **1** an der zentralen Doppelbindung Additionen unter Bildung von **2a** oder Derivaten von **2a** eingeht<sup>[4]</sup>, noch nicht näher untersucht werden. Beide Problemstellungen wurden jüngst durch die überraschende Beobachtung, daß sich 15,16-Dioxo-syn-1,6:8,13-bis-methano[14]annulene thermisch – durch eine Metathese-Reaktionsfolge – zu **1** desoxygenieren läßt<sup>[5]</sup>, aktualisiert.

Die hier mitgeteilte neue Synthese von **1** (Schema 1) ermöglicht nunmehr ein eingehenderes Studium der Verbindung. Der Synthesepfad war auf die Gewinnung des  $\alpha$ -Chlorsulfoxids **8** ausgerichtet, denn von dieser entscheidenden Zwischenstufe konnte erwartet werden, daß sie mit Basen nach Art einer Ramberg-Bäcklund-Umlagerung<sup>[6]</sup> unmittelbar in **1** übergeht.



Schema 1. a:  $n\text{BuLi}$ , THF (Tetrahydrofuran)  $-78^\circ\text{C}$ . b:  $\text{SO}_2$  (Gas),  $-78^\circ\text{C}$  (bis Farbumschlag von rot nach gelb). c: Kationenaustauscher Lewatit S 100 als Na-Form, RT. d:  $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ ; 59% (Rohprodukt) bez. auf **3**. e:  $\text{SOCl}_2$ , THF (mit Pyridin), RT, 30 min. f: **5** (in THF) eingetragen in  $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Ether}$ ,  $-70^\circ\text{C}$  bis RT, 2 h; 28–33% bez. auf **4**. g: 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzoquinon, Chlorbenzol,  $140^\circ\text{C}$ , 3 h; 60%. h:  $\text{KOtBu}$ , THF,  $-78^\circ\text{C}$  bis RT, 1 h; 95%.