

Dimethylbenzylamin, Dimethylanilin oder Triethylamin bei Umsetzungen von Estern von **3** nur einen geringen beschleunigenden Effekt haben.

Die Umesterungsreaktion (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 Umesterung 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^[8]** wegen sterischer Hindernis geschwindigkeitsbestimmend sein.

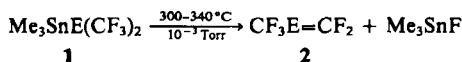
Eingegangen am 24. Mai 1984 [Z 852]

- [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. Manschreck, 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 α -Methylgruppe (von **6a** zu **5a**) ist mit den gegenwärtigen Daten nicht vollständig erklärbar.

Einfache Synthese von Heteroalkenen $\text{CF}_3\text{E}=\text{CF}_2$ ($\text{E}=\text{P}$, 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 erneuteten Untersuchung der Zerfallsreaktion der Stannane **1^[3]** 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°C abgeschreckt. Pyrolyseexperimente im Einlaßteil eines Massenspektrometers ergaben einen optimalen Temperaturbereich von $300-340^\circ\text{C}$. Nicht umgesetztes **1** wird so oft er-

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

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

neut durch die Heizzone geleitet, bis die Umsetzung von **1** zu **2** vollständig ist^[4]. 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- ^{19}F -NMR-Spektrum eindeutig charakterisiert werden (Abb. 1, Tabelle 1).

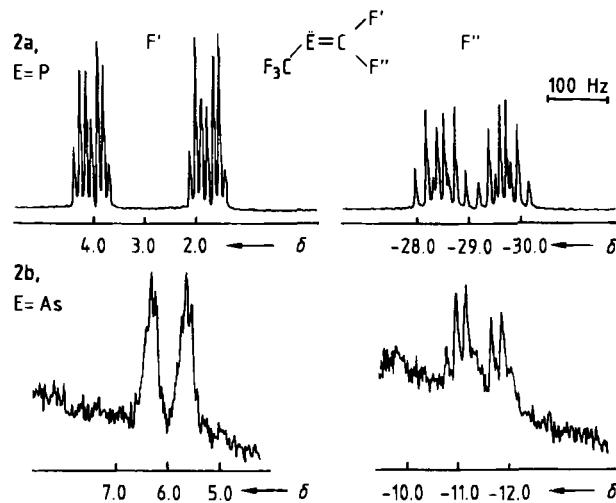
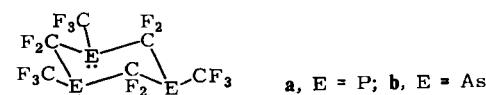
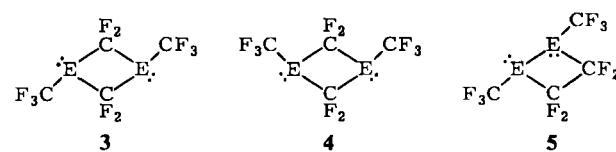


Abb. 1. Ausschnitte aus den ^{19}F -NMR-Spektren von **2a** (oben) und **2b** (unten); es ist jeweils der Bereich der CF_2 -Gruppe abgebildet.

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^[5].

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 $(\text{CF}_3\text{ECF}_2)_n$ ^[3]. Leitet man die Heteroalkene bei 10^{-3} 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 ^{19}F -NMR-Daten (Tabelle 1) mit den Literaturwerten von **3a-6a**^[2,6].



6

Die Vierring-Heterocyclen **3** mit *trans*-ständigen CF_3 -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:

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

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}F -NMR-Spektrum, das durch zwei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 3:2 für die beiden CF_3 -Gruppen (Quintett) und die CF_2 -Ringglieder (Septett) auf eine planare Ringstruktur schließen lässt (Tabelle 1).

Die Eliminierung von Me_3SnF 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}F -NMR-Daten von **2a** und **2b–6b** [a]. F', F'' siehe Abb. 1.

2a: $\delta = -44.4$ (ddd) CF_3 , 2.9 (ddq) F', -29.1 (ddq) F''; $^2J(\text{PF})=57.4$, $^2J(\text{PF}')=192.0$, $^2J(\text{PF}'')=103.0$, $^2J(\text{FF}')=29.2$, $^4J(\text{FF})=10.0$, $^4J(\text{FF}'')=18.0$
2b: $\delta = -41.2$ (dd) CF_3 , 6.0 (dq) F', -11.4 (dq) F''; $^2J(\text{FF}')=60.0$, $^4J(\text{FF})=8.5$, $^4J(\text{FF}'')=17.0$
3b: $\delta = -44.3$ (quint) CF_3 , -90.4 (sept) CF_2 ; $^4J(\text{FF})=7.5$
4b: $\delta = -43.3$ (tt) CF_3 , CF_2 : AB-System, $\delta_A = -77.8$, $\delta_B = -96.2$; $^2J(\text{F(AB)})=260$, $^4J(\text{FF})=10.5$, 4.5
5b: $\delta = -39.6$ (quint, br.) CF_3 , -92.9 (br.) CF_2 ; $^4J(\text{FF})=7.0$
6b: $\delta = -42.1$ (quint), -41.1 (m, br.) CF_3 ; -72.4 (m, br.), -74.1 (m, br.), -80.7 (m, br.) CF_2 ; $^4J(\text{FF})=7.0$

[a] Die Daten von **3a–6a** stimmen mit Literaturwerten [2, 6] überein. ^{19}F -NMR-Daten (84.66 MHz) **2a**: $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, -60°C ; **2b**: $[\text{D}_6]\text{Dimethylether}$, -110°C ; **3b–6b**: $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, 28°C ; externer Standard: CCl_3F , J [Hz]. Angaben für **2a** in [I] nicht vollständig.

$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{PCF}_3$, und die bekannten instabilen Thia- und Selenalkene $\text{E}'=\text{CF}_2$ ($\text{E}'=\text{S}$, Se)^[7] 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-Hosseini, H. Kroto, J. F. Nixon, O. Ohashi, *J. Organomet. Chem.* 181 (1979) C 1.
- [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°C , **1b** bei 340°C). **1a** bzw. **1b** werden in Kühlzellen bei -78°C , **2a** bzw. **2b** bei -196°C kondensiert, schwerflüchtiges (Me_3SnF) 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°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.

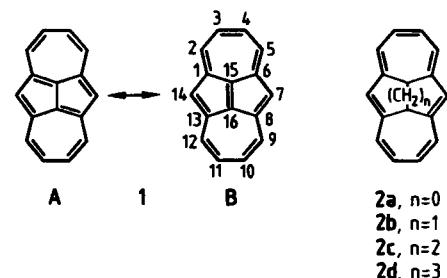
Neue Synthese und Molekülstruktur des Pyren-Isomers Dicyclohepta[cd,gh]pentalen (Azulenol[2,1,8-*ijs*]azulen)

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

Professor Virgil Boekelheide zum 65. Geburtstag gewidmet

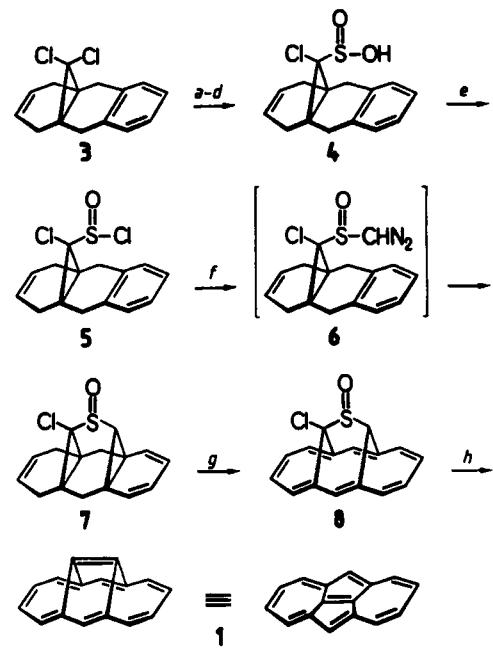
Das Pyren-Isomer Dicyclohepta[cd,gh]pentalen (Azulenol[2,1,8-*ijs*]azulen) **1**^[1] kann nach spektroskopischen Un-

tersuchungen^[2] in grober Näherung als 14π -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]Annulen **2**^[3] beruht somit nicht nur auf formaler



struktureller Analogie, sondern erstreckt sich auch auf die Natur des π -Elektronensystems. Eine Röntgen-Strukturanalyse war damals nicht möglich^[1a], 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^[4], noch nicht näher untersucht werden. Beide Problemstellungen wurden jüngst durch die überraschende Beobachtung, daß sich 15,16-Dioxo-*syn*-1,6:8,13-bismethano[14]annulen thermisch – durch eine Metathese-Reaktionsfolge – zu **1** desoxygениieren lässt^[5], aktualisiert.

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



Schema 1. a: $n\text{BuLi}$, THF (Tetrahydrofuran) -78°C . b: SO_2 (Gas), -78°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: SOCl_2 , THF (mit Pyridin), RT, 30 min. f: **5** (in THF) eingetragen in $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Ether}$, -70°C bis RT, 2 h; 28–33% hez. auf **4**. g: 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon, Chlorbenzol, 140°C , 3 h; 60%. h: KO/Bu , THF, -78°C bis RT, 1 h; 95%.