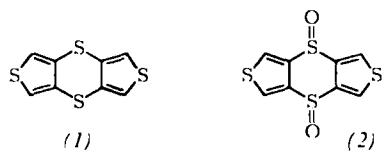


- [3] K. Ley u. U. Eholzer, Dtsch. Pat.-Anm. Nr. P 16-70-900.5 (7. Aug. 1967), Farbenfabriken Bayer.  
[4] R. Nast u. K. Ley, Dtsch. Pat.-Anm. Nr. P 16-70-903.8 (8. Aug. 1967), Farbenfabriken Bayer.  
[5] F. Seng, R. Nast u. K. Ley, Dtsch. Pat.-Anm. Nr. P 16-70-743.0 (26. Aug. 1966), Farbenfabriken Bayer.  
[6] F. Seng u. K. Ley, Dtsch. Pat.-Anm. Nr. P 16-70-981.2 (30. Jan. 1968) u. P 16-70-991.4 (27. Febr. 1968), Farbenfabriken Bayer.  
[7] F. Seng u. K. Ley, Dtsch. Pat.-Anm. Nr. P 16-70-994.7 (4. Apr. 1968), Farbenfabriken Bayer.  
[8] D. L. Vivian, J. Amer. chem. Soc. 71, 1139 (1949).  
[9] I. J. Pachter u. M. C. Klotzel, J. Amer. chem. Soc. 73, 4958 (1951).

### Dithieno[3,4-*b*,3',4'-*e*]-[1,4]-dithiin

Von M. J. Janssen und J. Bos<sup>[\*]</sup>

Kürzlich berichteten Woronkow und Pereferkowitsch<sup>[1]</sup> über die Darstellung des Dithieno[2,3-*b*,3',2'-*e*]-[1,4]-dithiins. Wir haben jetzt die isomere Verbindung Dithieno[3,4-*b*,3',4'-*e*]-[1,4]-dithiin (1)<sup>[2]</sup> durch Erhitzen von 3-Brom-4-thiophenol (15.6 g, 0.08 mol)<sup>[3]</sup> mit 4.5 g KOH (0.08 mol) und 5.7 g Cu<sub>2</sub>O (0.04 mol) in 300 ml Dimethylformamid während 20 Std. auf 130 °C erhalten (Ausbeute 3.7 g = 40%, nach Umkristallisieren aus Cyclohexan Fp = 145–146 °C). NMR: δ = 7.40 ppm (s), λ<sub>max</sub> (Äthanol) = 270 nm (ε = 9100).



Durch Oxidation von (1) mit einem Äquivalent Wasserstoffperoxid in Methylenchlorid/Essigsäure (2:1) (6 Tage bei Zimmertemperatur) erhält man das 4-Monoxid (Ausbeute 66%, nach Umkristallisieren aus CHCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub> Fp = 183.5 bis 184 °C). Das NMR-Spektrum zeigt zwei Doublets bei δ = 8.04 und 7.36 ppm/J = 3 Hz. Dieses Spektrum ist nur mit der angegebenen Struktur vereinbar, weil die Kopplungskonstante von 3 Hz charakteristisch für die Wasserstoffatome im Thiophen ist<sup>[4]</sup>. λ<sub>max</sub> (Äthanol) = 244 nm (ε = 15400). Wenn (1) mit zwei Äquivalenten (oder das 4-Oxid mit einem Äquivalent) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Essigsäure/Methylenchlorid 24 Std. unter Rückfluß gekocht wird, bildet sich das 4,8-Dioxid (2). Umkristallisieren aus Essigsäure gibt das Produkt in 40-proz. Ausbeute [aus (1)]. Fp = 230 °C, λ<sub>max</sub> (Äthanol) = 250 nm (Schulter) (ε = ca. 8600).

Das NMR-Spektrum von (2) zeigt in [D<sub>6</sub>]-DMSO zwei scharfe Signale von ungleicher Höhe bei δ = 8.50 und 8.60 ppm. Bei 120 °C sind die Signale verbreitert, bei 180 °C gibt es nur eine scharfe Absorption (δ = 8.55). Offenbar bildet (2) zwei Isomere, in denen die SO-Gruppen *cis* und *trans* fixiert sind<sup>[5]</sup> und die bei höherer Temperatur schnell ineinandergehen. Beim Wiederabkühlen der Lösung erhält man die beiden ursprünglichen Signale im gleichen Intensitätsverhältnis wie zuvor. Auch längeres Erhitzen auf 200 °C ändert das Verhältnis der Komponenten nicht.

Eingegangen am 27. Mai 1969 [Z 19]

[\*] Prof. Dr. M. J. Janssen und cand. chem. J. Bos  
Institut für Organische Chemie der Universität Groningen (Niederlande), Bloemsingel 10

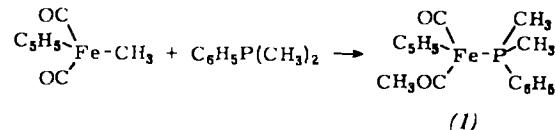
- [1] M. G. Woronkow u. A. N. Pereferkowitsch, Angew. Chem. 81, 257 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 272 (1969).  
[2] Tetraacetyl derivat von (1) s. O. Scherer u. F. Kluge, Chem. Ber. 99, 1973 (1966).  
[3] S. Gronowitz, P. Moses u. A. B. Hörfeldt, Ark. Kemi 17, 237 (1961).  
[4] R. A. Hoffman u. S. Gronowitz, Ark. Kemi 16, 515 (1960).  
[5] Dies ist auch beim 5,10-Thianthren-dioxid der Fall; s. K. F. Purcell u. J. R. Berscheid, J. Amer. chem. Soc. 89, 1579 (1967).

### Magnetische Nichtäquivalenz von Methylen-Protonen und *gem*-Methyl-Gruppen in asymmetrischen Eisenkomplexen

Von H. Brunner und E. Schmidt<sup>[\*\*]</sup>

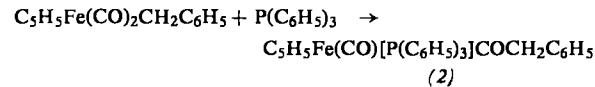
Nach der Trennung diastereomerer Verbindungen mit asymmetrischem Mn-Atom<sup>[1]</sup> gelang es uns, asymmetrische Metallzentren auch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Die Protonen von Methylen- oder *gem*-Methyl-Gruppen in Verbindungen vom „Äthan-Typ“ sind magnetisch nichtäquivalent, wenn diese Gruppen mit einem optisch aktiven Zentrum verbunden sind<sup>[2]</sup>. Die Nichtäquivalenz kommt dadurch zustande, daß sich die H-Atome bzw. CH<sub>3</sub>-Gruppen in allen Konformationen wegen der Asymmetrie am benachbarten Atom in verschiedener Umgebung befinden. Auch durch rasche Rotation wird die magnetische Nichtäquivalenz nicht aufgehoben.

Bei der Umsetzung von Dicarbonylcyclopentadienylmethyl-eisen(II) mit Dimethylphenylphosphin in siedendem THF wandert die Methylgruppe vom Fe-Atom an einen der Carbonyl-Liganden<sup>[3]</sup>, und man erhält eine Verbindung vom „Äthan-Typ“ mit zwei *gem*-Methylgruppen am P- und einem Asymmetriezentrum am Fe-Atom.



Die orangegelben Kristalle von (1) lösen sich monomer in Benzol. Im KBr-Spektrum tritt die Bande der Metall-CO-Gruppe bei 1894 cm<sup>-1</sup>, die der Acetyl-CO-Gruppe bei 1597 cm<sup>-1</sup> auf. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (s. Abb. und Tabelle) zeigt neben den Signalen der Phenyl-Protonen des Phosphins, den Cyclopentadienyl-Protonen und den Protonen der Acetylgruppe vier Signale, die den beiden nichtäquivalenten Methylgruppen zuzuordnen sind. Nimmt man das Spektrum statt bei 60 MHz bei 100 MHz auf, so rücken das innere und das äußere Linienpaar weiter auseinander, was für die Zuordnung entscheidend war. Bei erhöhter Temperatur wird der Abstand zwischen den beiden Doublets kleiner, bei niedriger Temperatur größer. Diese Verschiebungen sind auf die unterschiedlichen Populationen der drei gestaffelten Konformationen, die verschiedene Energieinhalte haben, zurückzuführen. Dabei sollte Temperaturerhöhung die Populationsunterschiede ausgleichen. Bei -100 °C beginnen die Methyl-Signale sich zu verbreitern; Aufspaltung in die Signale der drei verschiedenen Konformationen ist also bei noch tieferer Temperatur zu erwarten.

Im KBr-Spektrum des nach



dargestellten orangegelben Komplexes (2) erscheint die Metall-CO-Schwingung bei 1912 cm<sup>-1</sup>, die CO-Schwingung der Phenylacetylgruppe bei 1603 cm<sup>-1</sup>. In (2) ist die Methylen-

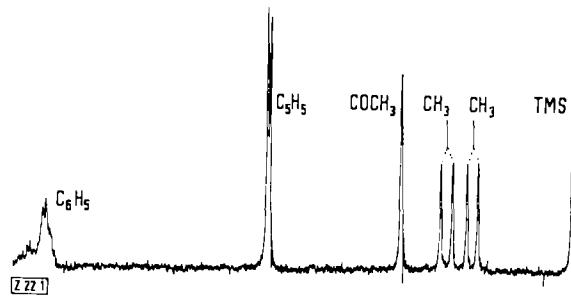


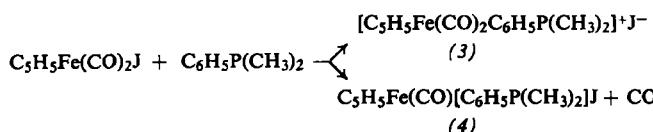
Abb.: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von  $C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)C_6H_5P(CH_3)_2$  (2) in CS<sub>2</sub>-Lösung.

gruppe vom Asymmetriezentrum am Fe-Atom durch eine CO-Gruppe getrennt; trotzdem beobachtet man für die beiden nichtäquivalenten Methylenprotonen  $H^1$  und  $H^2$  ein gut aufgespaltenes AB-System (vgl. Tabelle).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe (1)–(4): Chemische Verschiebung in  $\tau$  (TMS als interner Standard) und Kopplungskonstanten  $J$  in Hz; (1), (2) und (4) in  $\text{CS}_2$ , (3) in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ -Lösung.

	$\tau_{\text{CH}_3}^{1(2)}$ ( $J_{\text{P}-\text{CH}_3}^{1(2)}$ )	$\tau_{\text{H}}^{1(2)}$ ( $J_{\text{H}^1-\text{H}^2}$ )	$\tau_{\text{C}_6\text{H}_5}$ ( $J_{\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5}$ )	$\tau_{\text{C}_6\text{H}_5}$ ( $J_{\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5}$ )	$\tau_{\text{COCH}_3}$
(1)	8.60 (9.3) 8.24 (10)		5.78 (1.5)	2.68 (3)	7.63
(2)		6.51 (13.5) 5.98	5.86 (1.5)	2.99 [ $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ] 2.69 [ $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ]	
(3)	7.68 (11.5)		4.31 (1.5)	2.40 (3)	
(4)	8.27 (9.3) 7.86 (10)		5.74 (1.5)	2.66	

$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2$  reagiert mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$  nach



unter Bildung einer ionischen Verbindung (3) und eines Neutralkomplexes (4) [4].

Das gelbe Salz (3) zeigt im IR-Spektrum zwei CO-Banden bei 2110 und 1996  $\text{cm}^{-1}$ . Da das komplexe Kation eine Symmetrieebene hat, sind die beiden *gem*-Methylgruppen am P-Atom magnetisch äquivalent; man beobachtet im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Dublett (vgl. Tabelle). Im grünen Komplex (4) ( $\nu_{\text{CO}} = 1946 \text{ cm}^{-1}$ ) dagegen ist das Fe-Atom von vier verschiedenen Liganden umgeben; im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen deshalb zwei Doublets für die beiden nichtäquivalenten Methylgruppen (s. Tabelle). Die Intensitätsverhältnisse der Signale aller  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind mit den angegebenen Formeln vereinbar.

Magnetische Nichtäquivalenz von Methylenprotonen oder *gem*-Methylgruppen an asymmetrischen Zentren ist bei organischen Verbindungen sowie bei Verbindungen der Hauptgruppenelemente schon vielfach nachgewiesen worden [2]. Bei Übergangsmetallverbindungen wurde dieser Effekt zur Erklärung des komplizierten  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrums von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})(\text{C}_2\text{F}_5)\text{J}$  herangezogen [5]. Außerdem wurde magnetische Nichtäquivalenz bei der Konfigurationsbestimmung mehrfach substituierter oktaedrischer Komplexe festgestellt [6, 7].

Eingegangen am 23. Mai 1969 [Z 22]

[\*] Dr. H. Brunner und cand. chem. E. Schmidt  
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der  
Technischen Hochschule  
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] H. Brunner, Angew. Chem. 81, 395 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 382 (1969).

[2] M. van Gorkom u. G. E. Hall, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 22, 14 (1968).

[3] J. P. Bibler u. A. Wojciecki, Inorg. Chem. 5, 889 (1966).

[4] P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett u. D. Reichard, Inorg. Chem. 5, 1177 (1966).

[5] J. A. McCleverty u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1964, 4200.

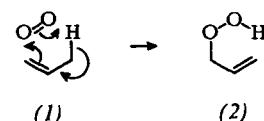
[6] B. L. Shaw u. A. C. Smithies, J. chem. Soc. (London) A 1968, 2784, und frühere Arbeiten.

[7] Anmerkung bei der Korrektur (12. Juli 1969): Unabhängig von der vorliegenden Arbeit konnten J. W. Faller u. A. S. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 91, 1550 (1969), zeigen, daß  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  ein ABX-Spektrum für die magnetisch nichtäquivalenten Methylenprotonen ergibt.

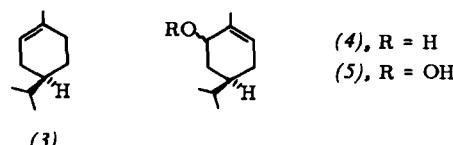
## Katalytische Oxidation von Olefinen über ein Allyl-Radikal [\*\*]

Von J. E. Baldwin und J. C. Swallow [\*]

Wir haben kürzlich berichtet, daß die Oxidation von Olefinen mit Singulett-Sauerstoff und die Oxidation vieler Naturstoffe ähnlich verlaufen [1], und vorgeschlagen, daß eine dem Singulett-Sauerstoff ähnliche Spezies bei der Reaktion einiger Oxidasen beteiligt ist [2]. Man weiß, daß die meisten Oxidasen Metallenzyme sind [2] und daß einige Übergangsmetallkomplexe die allylische Oxidation und Epoxidation katalysieren [3]. Wir überprüften jetzt die unter [3] zusammengestellten Arbeiten, um die Verteilung des Sauerstoffs in den Produkten mit der erwarteten Verteilung bei der bekannten En-Addition des Singulett-Sauerstoffs an Olefine zu vergleichen; d.h. im einfachsten Fall bildet sich dabei (2) aus (1) [4].



So wird (+)-Carvomenthen (3) teilweise durch photosensibilisierte Oxidation über die Hydroperoxide (5) in die isomeren Carvotanacetole (4) umgewandelt [5].



Demnach sollte die En-Addition des Sauerstoffs mit einem Rhodium-Katalysator ähnlich verlaufen. Auch die spezifische Einschiebung des Sauerstoffs in die Allyl-methylen-Gruppe könnte möglich sein und in diesem Fall zum Enantiomeren von (5) führen. In beiden Fällen würde die  $\alpha$ -Eliminierung des Hydroperoxids [6] optisch aktives Carvotanaceton (6) liefern. Wir beobachteten, daß die Oxidation von (3), die durch Chlorotris(triphenylphosphin)rhodium(I) ( $10^{-2} \text{ M}$ ) in Benzol bei  $60^\circ\text{C}$  katalysiert wurde (kontrolliert durch Gas-Flüssigkeits-Chromatographie), eine Mischung von Carvotanaceton (6), Piperiton (7) und mehreren daraus abgeleiteten Alkoholen ergab.

Nach sorgfältiger Trennung (präparative Gas-Flüssigkeits-Chromatographie) des für den Reaktionsweg wichtigen Enon (6) wurde dies durch sein 2,4-Dinitrophenylhydrazone ( $\text{Fp} = 196^\circ\text{C}$ ) charakterisiert, das in den spektralen Eigenschaften identisch mit dem aus authentischem (-)-Carvotanaceton [ $\text{Fp} = 194\text{--}196^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_D^{\text{D}} -104^\circ$  ( $c = 0.64$ , Chloroform)] hergestellten Hydrazon war. Das Carvotanaceton aus dieser Oxidation war vollständig racemisiert.

Um eine mögliche vorhergehende Racemisierung im Olefin durch rasche Valenztautomerie des reversibel gebildeten  $\pi$ -Allyl-Rhodium-Komplexes [7], der als Zwischenprodukt der Oxidation denkbar ist, auszuschließen, wurde eine Reaktion bei 50-proz. Umsatz unterbrochen und durch präparative Gas-Flüssigkeits-Chromatographie nicht umgesetztes Carvomenthen zurückgewonnen, das noch den vollen optischen Drehwert hatte.

Da das Hydroperoxid (5) unter diesen milden Reaktionsbedingungen optisch stabil ist, schließen wir, daß die Oxidation über eine symmetrische Zwischenstufe verläuft, höchstwahrscheinlich das Radikal (8).

