

Fe-Fe-Abstand durch die Winkelerfordernisse am Brückenatom bestimmt oder ist es eine Metall-Metall-Bindung mit einem optimalen Bindungsabstand, die die Winkel beeinflusst? N-Brücken sind mit den kürzesten bekannten Abständen zwischen Fe⁰-Atomen, 2,37–2,43 Å [4–8], in Zusammenhang gebracht worden. Der jetzt von uns gemessene Wert von 3,13 Å beweist endgültig, daß solche kürzeren Abstände nicht ausschließlich auf die N-Brücken zurückgehen; wir interpretieren den großen Abstand als nicht-bindend, und die Erklärung des Diamagnetismus von Bis(tricarbonyl-2-methyl-3-chlor-nitrosobenzoleisen) braucht auch gar keine Annahme einer Bindung. Zum Vergleich bietet sich der nicht-bindende Fe-Fe-Abstand (3,06 Å) in Bis(diaryldiazomethan)-tris(tricarbonylisen) [12] an. Der Bindungswinkel zwischen den Fe-Atomen und dem N-Atom ist mit 100° ca. 25–30° größer als in Komplexen mit Metall-Metall-Bindungen.

Eingegangen am 19. August 1969 [Z 87]

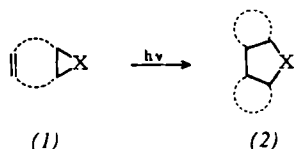
[*] Dr. M. J. Barrow und Prof. Dr. O. S. Mills
Department of Chemistry, The University
Manchester 13 (England)

- [1] E. Koerner v. Gustorf, M. C. Henry, R. E. Sacher u. C. di Pietro, *Z. Naturforsch.* 21b, 1152 (1966); s. auch dort zitierte Lit.
[2] E. O. Fischer, V. Kiener, D. St. P. Bunbury, E. Frank, P. F. Lindley u. O. S. Mills, *Chem. Commun.* 1968, 1378.
[3] Wir danken Dr. E. Koerner v. Gustorf für Kristalle.
[4] P. E. Baikie u. O. S. Mills, *Inorg. chim. Acta* 1, 55 (1967).
[5] P. E. Baikie u. O. S. Mills, *Chem. Commun.* 1967, 1106.
[6] D. Bright u. O. S. Mills, *Chem. Commun.* 1967, 245.
[7] J. A. J. Jarvis, B. E. Job, B. T. Kilbourn, R. H. B. Mals, P. G. Owston u. P. F. Todd, *Chem. Commun.* 1967, 1149.
[8] R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* 7, 2323 (1968).
[9] P. F. Lindley u. O. S. Mills, *J. chem. Soc. (London) A* 1969, 840.
[10] J. Iball u. C. H. Morgan, *Acta crystallogr.* 23, 239 (1967).
[11] D. van der Helm, L. L. Merritt, R. Degeilh u. C. H. MacGillavry, *Acta crystallogr.* 18, 355 (1965).
[12] P. E. Baikie u. O. S. Mills, *Chem. Commun.* 1967, 1228.

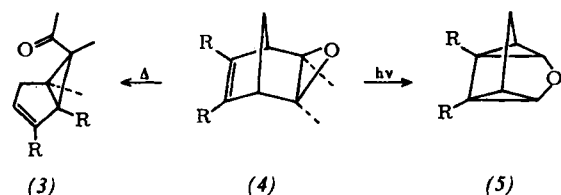
5-Acetyl-1,2,3,4,5-pentamethyl-bicyclo-[2.1.0]penten

Von M. Klaus, H. Prinzbach und H. Achenbach [*]

Die schon mehrfach realisierte intramolekulare Äthylen/Cyclopropan → Cyclopentan-Photoisomerisierung [(1) → (2), X = CR₂] [1] versuchen wir an analogen Äthylen/Oxiran-Substraten nachzuvollziehen [(1) → (2), X = O].



Als erstes Beispiel haben wir vor kurzem die Umwandlung (4) → (5) beschrieben [2].

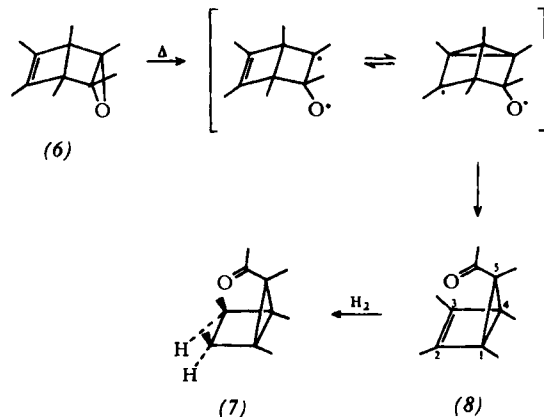


Bemühungen, durch direkte Lichtanregung das wahrscheinlich in der *endo*-Form [3] vorliegende Epoxid (6) [4] des Hexamethyl-Dewarbenzols [5] in Hexamethyl-oxaquadricyclan [6] umzuwandeln, blieben bislang ohne Erfolg [7]; jedoch haben

wir gefunden, daß die Pyrolyse von (6) u. a. zu dem wegen (4) → (3) erwarteten, sehr stabilen Bicyclo[2.1.0]penten-Derivat (8) führt [8].

Nach Erhitzen von (6) (190°C; 9 Std.) in einem gut gereinigten Teflongefäß wird destillativ ein Produktgemisch (ca. 90%) isoliert, welches sich durch fraktionierende Destillation und anschließende Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Essigester 8 : 2) in Hexamethylbenzol (5%), 5-Acetyl-pentamethyl-cyclopentadien (das Produkt der sauer katalysierten Isomerisierung [3,4]) (3–7%), Hexamethylcyclohexadienon (69%) [9] sowie (8) (16%) trennen läßt.

Der Bicyclus (8) ist bis mindestens 210°C beständig [10]. Über Pd/C nimmt er selektiv ein mol Wasserstoff zu (7) auf. Einleiten von HCl in die CCl₄-Lösung von (8) sowie Zusatz von Essigsäure oder Schwefelsäure bewirkt nicht die Isomerisierung zu 5-Acetyl-pentamethyl-cyclopentadien [4].



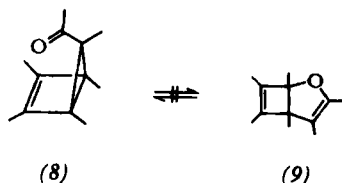
| | ¹ H-NMR in C ₆ D ₆ [a] | UV in C ₂ H ₅ OH | IR [d] (cm ⁻¹) | m/e | (I _{rel}) |
|--|--|--|---|---------------------------------------|---|
| (7), K _p = 68–70 °C/11 Torr | 7.84 (2 H, br. m) 8.31 (3 H, q) [b] 8.54 (3 H, q) [b] 8.70 (3 H, s) 8.94 (3 H, d) [c] 9.02 (3 H, s) 9.10 (3 H, d) [c] | ε ₂₂₀ = 5500 | 2960 2920 2870 1696 1459 1448 1374 1230 920 | 180 151 137 124 109 43 | (2) (6) (6) (100) (29) (90) |
| (8), K _p = 68–71 °C/11 Torr F _p = 13 °C | 8.32 (3 H, q) [b] 8.45 (3 H, q) [b] 8.50 (6 H, s) 8.68 (3 H, s) 9.02 (3 H, s) | ε ₂₂₀ = 2400 ε ₂₂₇ = 1800 (Sch) ε ₂₉₀ = 26 | 2958 2920 2860 1686 1435 1370 1075 978 880 | 178 136 135 124 109 43 | (58) (67) (65) (92) (63) (100) |

[a] τ-Werte, TMS als interner Standard. [b] Kopplungskonstante ca. 1 Hz. [c] Kopplungskonstante 6.8 Hz. [d] Rein, flüssig.

Die Strukturen (7) und (8) wurden vor allem durch die spektroskopischen Daten bestätigt. Molekülionen, die im Massenspektrum von (8) mit mittlerer Intensität erscheinen, treten im Spektrum von (7) nur sehr schwach auf. Bei beiden Verbindungen führt die Eliminierung von C-2 und C-3 zu der intensiven Spitze bei m/e = 124 (schwache metastabile Signale bei m/e = 85 bzw. 85.5). Die dieser Spitze entsprechende Spezies kann durch Abspaltung eines Methylradikals in das

Fragmentation $m/e = 109$ (Acetyl-dimethylcyclopropenyl-Kation) übergehen (metastabiles Signal bei $m/e = 96$).

Die C=O-Valenzschwingungsbanden bei 1686 bzw. 1696 cm^{-1} für (8) bzw. (7) sind typisch für Cyclopropylketone^[11]. Aus dem NMR-Spektrum von (7) schließen wir vorläufig, daß die beiden für (8) registrierten Quartetts den Methylgruppen an C-1 und C-4 zukommen. Die durch die Behinderung der C-5=C-O-Rotation bedingte Unsymmetrie wirkt sich auf die Methylprotonen an C-2 und C-3 nicht mehr aus^[12]. Für ein Gleichgewicht $(8) \rightleftharpoons (9)$ ^[13] finden sich zwischen 30 und 120 °C keine Hinweise.



Nur mechanistisch begründet ist bisher die *endo*-Stellung der Acetylgruppe, hingegen wird die *exo*-Hydrierung von (8) zu (7) durch ein früheres Beispiel wahrscheinlich gemacht^[14].

Eingegangen am 14. Juli 1969 [Z 66]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach

Université de Lausanne, Institute de Chimie organique
2 rue de la Barre, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

Dipl.-Chem. M. Klaus und Doz. Dr. H. Achenbach
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[1] H. Prinzbach u. W. Eberbach, Chem. Ber. 101, 4083 (1968).

[2] H. Prinzbach u. M. Klaus, Angew. Chem. 81, 289 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 276 (1969).

[3] L. A. Paquette u. G. R. Krow, Tetrahedron Letters 1968, 2139.

[4] H.-N. Junker, W. Schäfer u. H. Niedenbrück, Chem. Ber. 100, 2508 (1967).

[5] W. Schäfer, Angew. Chem. 78, 716 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 669 (1966); W. Schäfer u. H. Hellmann, Angew. Chem. 79, 566 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 518 (1967).

[6] H. Prinzbach, W. Auge u. P. Vogel, Chimia 21, 469 (1967).

[7] Vgl. auch H. Prinzbach u. E. Druckrey, Tetrahedron Letters 1968, 4285.

[8] Das unsubstituierte Bicyclo[2.1.0]penten hat in verdünnter CCl_4 -Lösung bei Raumtemperatur eine Halbwertszeit von ca. 2 Std.: J. I. Brauman, L. E. Ellis u. E. E. van Tamelen, J. Amer. chem. Soc. 88, 846 (1966); dieser Wert kommt wahrscheinlich unter dem Einfluß von Dimerisierungsreaktionen zustande. Für die unimolekulare Gasphasenisomerisierung wird eine Halbwertszeit von ca. 40 Std. gefunden: J. I. Brauman u. D. M. Golden, ibid. 90, 1920 (1968).

[9] H. Hart, P. M. Collins u. A. J. Waring, J. Amer. chem. Soc. 88, 1005 (1966).

[10] Vgl. R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börtzen u. H. A. Brune, Chem. Ber. 98, 2339 (1965).

[11] L. J. Bellamy: Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution. Steinkopff, Darmstadt 1955, S. 109.

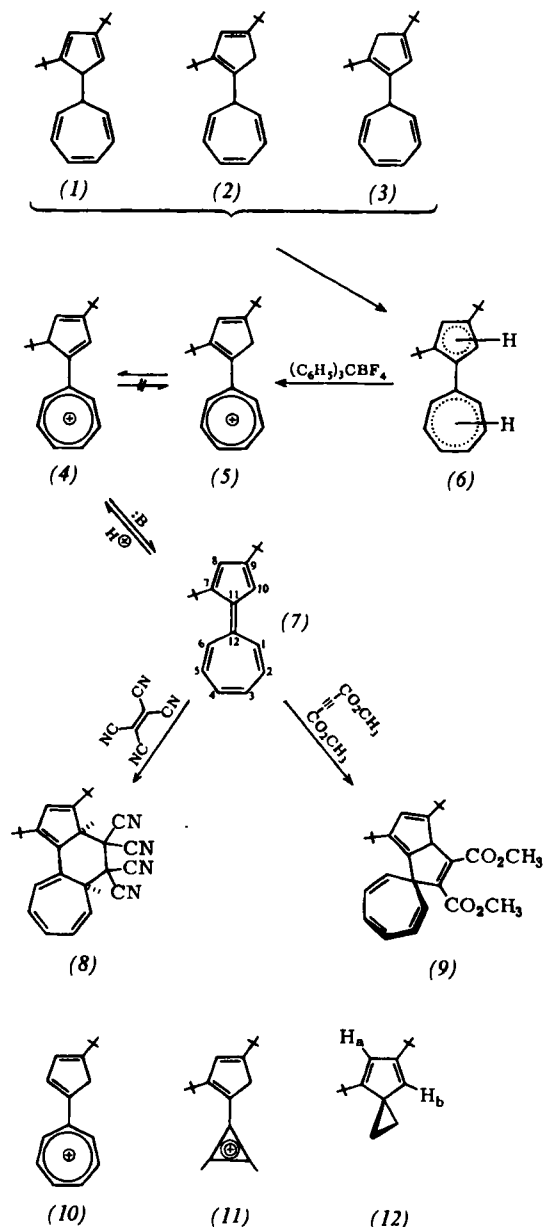
[12] Bei dieser Zuordnung liegen die Signale der Allyl-Protonen höher als die der Homoallyl-Protonen; vgl. H. Hart u. L. R. Lerner, Tetrahedron 25, 813 (1969).

[13] M. Rey u. A. S. Dreiding, Helv. chim. Acta 48, 1985 (1965); J. E. Franz, M. Dietrich u. A. Henshall, Chem. and Ind. 1966, 1177.

[14] P. G. Gassman, K. T. Mansfield u. T. J. Murphy, J. Amer. chem. Soc. 90, 4746 (1968).

Bei der Umsetzung von Lithium-1,3-di-tert.-butylcyclopentadienid^[3] (0.1 mol in 200 ml wasserfreiem Äther; -50°C) mit Tropyliumbromid (0.1 mol) fällt ein Gemisch der Dihydrosesquifulvalene (1), (2) und (3) an ($K_p = 104\text{--}109^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, 70–75%)^[4]. Beim Erhitzen (165°C , 30 min) werden (1)–(3) zu dem komplexen Gemisch (6) isomerisiert, das durch mehrfache sigmatrope H-Verschiebung im fünf-^[5] und im siebengliedrigen Ring^[6] entsteht. Wie erwartet ist die Hydrideliminierung aus (6) mit Trityltetrafluoroborat^[7] (0.8 Äquivalente Tritylsalz, CH_2Cl_2 , $0\text{--}5^\circ\text{C}$) zu den Cyclopentadienyltropyliumsalzen (4) und (5) sehr rasch; das nicht-planare π -System (5) lagert sich langsam in (4) um. (4) wird in Form roter Nadeln ($F_p = 165^\circ\text{C}$) durch Ausfällen mit Äther isoliert und durch mehrstündige Extraktion mit Äther gereinigt. Entsprechend konnten wir die konjugaten Säuren (10) und (11) herstellen^[8].

Durch langsame Zugabe einer CH_2Cl_2 -Lösung von (4) in ein intensiv gerührtes Gemisch von Trimethylamin/Benzol oder Trimethylamin/ CCl_4 bei $0\text{--}5^\circ\text{C}$ wird die Base (7) freigesetzt; die mehrfache Konzentrierung auf eine maximal 10^{-2} M Lösung und erneute Zugabe von Benzol bzw. CCl_4 erbringt nach Filtration über eine Al_2O_3 -Säule (basisch, IV) reine Lösungen von (7) in diesen Solventien. (7) ist unter Licht- und Luftausschluß in ca. 10^{-2} M Lösung (0°C) mehrere Tage, kurzzeitig (NMR) auch in 10^{-1} M Lösung beständig. Wie erwartet^[2] liefert die Protonierung bevorzugt (4).



7,9-Di-tert.-butylsesquifulvalen.

Synthese und Cycloadditionen^[**] [1]

Von H. Prinzbach und H. Knöfel^[*]

Wir konnten jetzt 7,9-Di-tert.-butylsesquifulvalen (7) darstellen, das sich im Gegensatz zu anderen Sesquifulvalenderivaten^[2] für $[12 + 2]$ -Cycloadditionen eignet.