

Arbeitsvorschrift:

Aus 6.76 g (20 mmol) Benzyl-methyl-phenyl-n-propyl-phosphoniumbromid wird nach der Natriumamidmethode^[3, 12] (0.5 g Natrium) eine filtrierte Tetrahydrofuranlösung des Ylids (1) hergestellt. In diese Lösung läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 10 mmol des optisch aktiven Säurechlorids (2) in wasserfreiem Tetrahydrofuran tropfen. Dabei fällt (4) aus, und die orange Farbe der Lösung von (1) geht in die gelbe von (5) über. Bis zu diesem Zeitpunkt wird unter Stickstoffschutz und Feuchtigkeitsauschluß gearbeitet. Anschließend wird das Phosphoniumchlorid (4) abgesaugt und mit Benzol ausgewaschen. Nach Absaugen und Trocknen bestimmt man die spezifische Drehung. Die optische Ausbeute liegt bei 6–7 %. Für (+)-(S)-(4) wurden bei einer optischen Reinheit von 86 % folgende Werte gemessen: $[\alpha]_{59}^{\text{D}} = + 36.2$, $[\alpha]_{578}^{\text{D}} = + 38.5$, $[\alpha]_{546}^{\text{D}} = + 44.9$, $[\alpha]_{436}^{\text{D}} = + 84.6$, $[\alpha]_{365}^{\text{D}} \approx + 150.7$ (C = 0.54, Methanol).

Eingegangen am 23. Juli 1970 [Z 254]

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. H. Scholz
Institut für Organische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg
8520 Erlangen, Henkestraße 42

Dr. E. Kranz
Farbenfabriken Bayer A.G., Werk Elberfeld
56 Wuppertal-Elberfeld

[1] Asymmetrische Induktionen, 5. Mitteilung. — 4. Mitteilung: H. J. Bestmann u. J. Lienert, Chemiker-Ztg. 94, 487 (1970).

[2] H. J. Bestmann u. I. Tömösközi, Tetrahedron 24, 3299 (1968); H. J. Bestmann u. E. Kranz, unveröffentlicht.

[3] H. J. Bestmann, Chem. Ber. 95, 58 (1962); H. J. Bestmann u. B. Arnason, ibid. 95, 1513 (1962); H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609, 651 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 583, 645 (1965).

[4] A. F. Peerdeeman, I. P. C. Holst, L. Horner u. H. Winkler, Tetrahedron Lett. 1965, 811.

[5] Es wird geprüft, ob man in analoger Weise die absolute Konfiguration aller chiralen Carbonsäuren bestimmen kann.

[6] I. Ugi, Z. Naturforsch. 20b, 405 (1965).

[7] E. Ruch u. I. Ugi, Theor. Chim. Acta 4, 287 (1966).

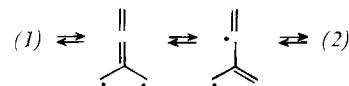
[8] E. Ruch u. I. Ugi, Top. Stereochem. 4, 99 (1969).

[9] Die Übereinstimmung erscheint bei unserer jetzigen Kenntnis rein zufälliger Natur.

[10] Im Gegensatz zu den Angaben in der Literatur (K. Freudenberg u. L. Marker, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 2447 (1927)) finden wir, daß aus der (R)-(-)-Milchsäure das (R)-(-)-O-Acetyl-milchsäurechlorid entsteht.

[11] Wir danken Herrn Prof. DePuy für die Überlassung der optisch aktiven Säure.

[12] G. Wittig, H. Eggers u. P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958).



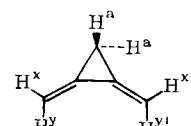
Die thermische Isomerisierung, die bereits bei Methyl-derivaten von (2) beobachtet wurde^[2], wird offenbar durch eine Ringspaltung eingeleitet; es tritt ein mit Trimethylenmethan verwandtes Biradikal mit starker Delokalisierung auf.

Die niedrige Ausbeute bei der Umwandlung von (1) in (2) ist auf die unvermeidbare Polymerisation von (2) zurückzuführen. Selbst bei -10°C scheidet sich aus reinem (2) bei einstündigem Stehen ein weißer, fester Stoff aus. Versuche, Tetracyanäthylen unter den üblichen Bedingungen an (2) zu addieren, blieben erfolglos. Die Struktur von (2) wurde spektroskopisch bestimmt.

Massenspektrum: m/e = 39 (100 %), 65 ($(\text{M}-1)^+$, 92 %, typisch für viele Cyclopropan-derivate^[4]), 66 (M^+ , 87 %).

IR (in CCl_4): $\nu = 3.24, 3.33, 3.35, 3.40$ ($\nu \text{ C-H}$), 5.65 st, 6.20 ($\nu \text{C=C}$), 9.90 μm (Cyclopropan).

UV (in Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 232$ ($\epsilon = 11000$), 225 (9700), 240 nm (10000) [vgl. 1,2-Dimethylenyclopentan: 248 ($\epsilon = 10400$) und -cyclobutan: 248 nm (10100)].



NMR: $\text{A}_2\text{XX}'\text{YY}'$ -System mit drei symmetrischen Multiplets zu je neun Signalen, zentriert bei $\delta = 1.56$ (2 H^a), 5.27 (H^x, H^x'), 5.50 ppm (H^y, H^y'); $\text{J}_{\text{ay}} = 2.6$, $\text{J}_{\text{ax}} = 1.7$, $\text{J}_{\text{x'y}}, \text{xy}' = 1/2 (\text{J}_{\text{x'y}} + \text{J}_{\text{y'x}}) = \pm 0.85$ Hz^[**]. Die Größe von J_{ay} und J_{ax} legt eine starke σ - π -Überlappung und damit auch einen großen äußeren Winkel $\text{H}^a-\text{C}-\text{H}^a$ nahe.

Eingegangen am 27. Juli 1970 [Z 257]

[*] Dr. R. Bloch, Dr. P. Le Perche und Prof. Dr. J. M. Conia
Laboratoire d'Etude des Carbocycles, Université de
Paris-Sud, Bâtiment 490
F-91 Orsay (Frankreich)

[1] N. C. Baird u. M. J. S. Dewar, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3966 (1967); J. Chem. Phys. 50, 1262 (1969); I. J. Miller, Tetrahedron 25, 1349 (1969).

[2] F. Bleiholder u. H. Shechter, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5032 (1964); J. K. Crandall u. D. R. Paulson, ibid. 88, 4302 (1966).

[3] P. Le Perche u. J. M. Conia, Tetrahedron Lett. 1970, 1587; Ya. M. Slobodin, V. E. Maiorova u. A. P. Khitron, Zh. Org. Khim. 5, 851 (1969).

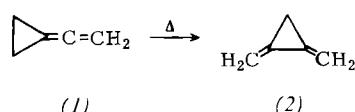
[4] R. Bloch, J. M. Dedieu u. J. M. Conia, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 1875.

[**] Lösungsmittel: Tetramethylsilan, Standard: CCl_4 .

Dimethylenyclopropan

Von Robert Bloch, Pierre Le Perche und Jean-Marie Conia [*]

Derivate des Dimethylenyclopropan sind bekannt; sie interessieren wegen ihrer Bildungswärme und ihrer Ringspannung^[1, 2]. Wir konnten jetzt Dimethylenyclopropan (2) darstellen, eine sehr flüchtige und instabile Verbindung.



Vinylidene cyclopropan (1)^[3] liefert beim 3 min langen Erhitzen auf 320°C im Vakuum (statische Gasphase) ein Gemisch aus 30 % (2) und 20 % (1) sowie Polymeren, das sich gaschromatographisch leicht trennen läßt.

Stabile Bullvalen-Komplexe^[**]

Von Rudolf Aumann [*]

Bullvalen^[1] (1) ist ein notorisches Beispiel für ein Molekül mit entarteter Valenzisomerisierung, bei dem alle H-Atome bereits etwas oberhalb 50°C auf der NMR-Zeitskala magnetisch äquivalent sind. Durch Einführung eines Substituenten in (1) wird die Entartung der Valenzisomeren aufgehoben. Besonderes Interesse in diesem Zusammenhang kommt der Untersuchung von Metallkomplexen zu, in denen das Bullvalengerüst unverändert ist, jedoch zwei Doppelbindungen an das Metall koordiniert sind. Bis herige Versuche^[2], entsprechende Komplexe darzustellen, scheiterten mit Ausnahme eines allerdings nur in kristalliner Form stabilen Bullvalen- $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})^+$ -Komplexes^[3] an der großen Umlagerungstendenz von (1) in Gegenwart von Metallen. Stabile Bullvalen-Komplexe der Zusammensetzung Bullvalen- $\text{M}(\text{CO})_4$ (2) [(2a): $\text{M} = \text{Cr}$ (Zers. 120°C);