

NOTIZEN

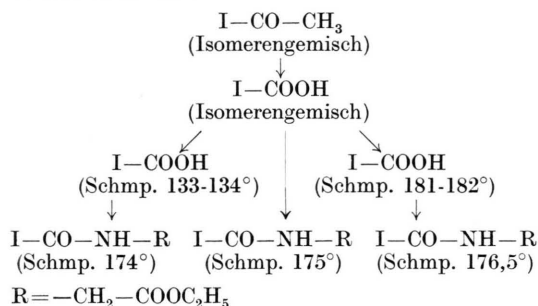
Manganorganische Verbindungen. VIII. Mitt.¹:

Isomerie bei Substitutions-Produkten des Methyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls

Von R. RIEMSCHEIDER, K. PETZOLD und W. HERRMANN

Freie Universität Berlin, Berlin-Dahlem²(Z. Naturforsch. **16 b**, 279 [1961]; eingegangen am 22. Dezember 1960)

Das Acetylderivat des Methyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls (x-Acetyl-I) läßt sich — im Gegensatz zu einigen anderen Acyl-I-Derivaten³ — nicht durch fraktionierte Destillation in Isomere zerlegen. Auch Sekundärprodukte der Acetylverbindung schienen einheitlich zu sein. Das aus x-Acetyl-I hergestellte I-Carbonsäure-Präparat⁴ schmolz allerdings in einem Intervall, doch hinderte uns die nicht unerhebliche Lichtempfindlichkeit der Substanz, bei der Kristallisation aus Äthanol/Wasser ein reines Produkt zu erhalten. Aus den genannten Gründen schmilzt auch die (theoretisch isomerenfreie) Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-carbonsäure⁴ nach Kristallisation aus Äthanol/Wasser unscharf⁵.



Systematische Kristallisationsversuche des I-Carbonsäure-Isomerengemisches aus Ligroin und anderen Lösungsmitteln unter Ausschluß intensiven Tageslichtes führten nun zu einer Trennung in zwei Komponenten, in etwa gleichen Mengen. Durch Kupplung der beiden isomeren Säuren mit Glycinäthylester wurden zwei Verbindungen erhalten, deren Schmelzpunkte nur um 2,5° auseinander liegen, wodurch der scharfe Schmelzpunkt des Isomerengemisches (Schmp. 175°) verständlich wird (s. Schema).

Daraus ist zu schließen, daß auch die bei 111 bis 113°/0,7 Torr siedende I-Acetylverbindung aus einem Isomerengemisch besteht. Das aus x-Acetyl-I durch Umsetzung mit Hydroxylamin in quant. Ausbeute gewonnene Oxim (Schmp. 72–84°) konnte durch fraktionierte Kristallisation aus Ligroin und Petroläther in zwei Isomere vom Schmelzpunkt 65–67° und 108° im Verhältnis ~ 1 : 1 getrennt werden, deren Reduktion mit Zink und Salzsäure je ein flüssiges Amin lieferte. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherischen Lösungen der Amine wurden ihre bei 212,5 bis 213,5° und 214,5–215,5° schmelzenden Hydrochloride dargestellt, wobei letzteres zum Oxim mit dem höheren Schmelzpunkt gehört.

In der Gewinnung geeigneter *reiner* Stellungsisomere sehen wir die Grundlage für die von uns angestrebte Aufklärung der Isomerieverhältnisse bei I bzw. I-Derivaten (Stellungsisomerie, optische Isomerie, freie Drehbarkeit u. a.).

¹ VII. Mitt., Z. Naturforsch. **16 b**, 78 [1960].² Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. RIEMSCHEIDER, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.³ III. Mitt., Chem. Ber. **92**, 3208 [1959].⁴ V. Mitt., Z. Naturforsch. **15 b**, 627 [1960].⁵ Aus Ligroin: 196–197°.

Bromierung von 1.2.3.4-Tetrachlor-cyclopentadien-(1.3) nach dem N-Bromsuccinimid-Propylencarbonat-Verfahren

Von ALFRED ROEDIG und HELLMUT ZIEGLER

Chemisches Institut der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. **16 b**, 279–280 [1961]; eingeg. am 21. Dezember 1960)

Nach ROSS, FINKELSTEIN und PETERSEN¹ werden Toluol, Acenaphthen und Fluoren durch N-Bromsuccinimid in Lösungsmitteln hoher DK wie Propylencarbonat

oder Dimethylformamid eindeutig im aromatischen Kern bromiert. Unter radikalischen Bedingungen in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung bei Anwesenheit von Dibenzoylperoxyd greift N-Bromsuccinimid diese Verbindungen bekanntlich in der Seitenkette bzw. in der Methylengruppe an². Bei den erwähnten Kernbromierungen bietet das N-Bromsuccinimid-Propylencarbonat-Verfahren keine besonderen Vorteile, da eine Bromierung in der gewünschten Stellung auch unter anderen Bedingungen leicht möglich ist³. Dennoch dürfte die Methode ihrer hohen Spezifität wegen bei manchen

¹ S. D. ROSS, M. FINKELSTEIN u. R. C. PETERSEN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4328 [1958].² H. SCHMID u. P. KARRER, Helv. chim. Acta **29**, 578 [1946]; M. JULIA u. M. BAILLARGÉ, Bull. Soc. chim. France Mém. **19**, 1065 [1952]; A. G. ANDERSON JR. u. R. G. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6610 [1955]; S. J. CRISTOL, F. R. STERMITZu. P. S. RAMEY, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4940 [1956]; F. D. GREENE, W. A. REMERS u. J. W. WILSON, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1416 [1957].³ Siehe HOUBEN-WEYL: Methoden der organischen Chemie, Band V/4, S. 251, 257, 259, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1960.

anderen Bromierungsvorhaben von großem Nutzen sein. Dies trifft u. a. für die Bromierung von Halogenderivaten des Cyclopenten-(1)-dion-(3.5) zu, über die an anderer Stelle berichtet wird ⁴.

1.2.3.4-Tetrachlor-cyclopentadien-(1.3) reagiert mit elementarem Brom in unpolaren und in polaren Lösungsmitteln (selbst in Propylencarbonat) stets unter Bildung von 1.2.3.5-Tetrachlor-3.5-dibrom-cyclopenten-(1) ⁵. Mit *N*-Bromsuccinimid bildet sich in siedendem Tetrachlorkohlenstoff gleichfalls das Additionsprodukt neben beträchtlichen Mengen von dimerem Tetrachlor-cyclopentadien. In Propylencarbonat erfolgt jedoch schon bei Raumtemperatur eine rasche Reaktion an der Methylengruppe. Versuche das so in nahezu quantitativer Ausbeute erhältliche 1.2.3.4-Tetrachlor-5.5-dibrom-cyclopentadien-(1.3) durch Umhalogenierung von Perchlor-cyclopentadien mit Bromwasserstoff-Eisessig darzustellen, waren erfolglos, obwohl diese Verbindung anderen nucleophilen Austauschreaktionen bekanntlich leicht zugänglich ist ⁶.

1.2.3.4-Tetrachlor-5.5-dibrom-cyclopentadien gibt wie Perchlor-cyclopentadien Diels-Alder-Reaktionen, wenn auch weniger leicht als dieses. Aluminiumchlorid bewirkt in siedendem Tetrachlorkohlenstoff einen raschen Br → Cl-Austausch mit anschließender Dimerisation des Perchlor-cyclopentadiens.

Arbeitsvorschriften

1.2.3.4-Tetrachlor-5.5-dibrom-cyclopentadien-(1.3)

2,04 g Tetrachlorcyclopentadien ⁵ (0,01 Mol) werden in 25 cm³ Propylencarbonat bei Raumtemperatur unter gutem Schütteln und zeitweiligem Kühlen portionsweise

mit 3,6 g (0,02 Mol) *N*-Bromsuccinimid versetzt, wobei man jeweils die Beendigung der Reaktion abwartet. Anschließend wird noch 5 Min. auf 70° erwärmt und dann über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Der Ansatz wird in Wasser gegossen und 4 Stdn. mechanisch gerührt. Dabei setzt sich ein gelbbraunes, schweres Öl ab, das man abtrennt, in wenig Äther aufnimmt und mit Natriumsulfat trocknet. Bei der darauffolgenden Vakuumdestillation unter 0,1 mm Druck gehen mit dem Vorlauf noch geringe Reste von Propylencarbonat über. Nach mehrmaligem Fraktionieren siedet das reine Produkt bei 80–83°/0,08–0,1 mm. Rohausbeute 3,45 g (95% d. Th.). Gelbbraunes, viskoses Öl von charakteristischem Geruch. $n_D^{20} = 1,6135$.

C ₅ Br ₂ Cl ₄ (361,7)	Ber.	C 16,60	H 0,00	Cl+Br 83,40.
	Gef.	C 16,65	H 0,00	Cl+Br 83,15.

Bicyclo-[2.2.1]-1.4.5.6-tetrachlor-7.7-dibrom-hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.3)

Eine Mischung von 3,62 g (0,01 Mol) Tetrachlor-dibromcyclopentadien und der äquivalenten Menge Maleinsäureanhydrid (0,98 g) in 0,5 cm³ Toluol wird 15 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Das Lösungsmittel und die nicht umgesetzte Halogenverbindung werden mit Wasserdampf abgetrieben, worauf die zurückbleibende Dicarbonsäure beim Erkalten erstarrt. Sie läßt sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle reinigen. Rohausbeute 1,7 g (35,5% d. Th.). Feine farblose Nadelchen, die sich bei etwa 250° zersetzen.

C₉H₄Br₂Cl₄O₄ (477,8)

Ber.	C 22,62	H 0,84	Cl+Br 63,20.
Gef.	C 22,78	H 0,94	Cl+Br 62,45.

⁴ A. ROEDIG u. H. ZIEGLER, Chem. Ber., im Druck.

⁵ Siehe auch A. ROEDIG u. L. HÖRNIG, Chem. Ber. **88**, 2003 [1955].

⁶ E. T. McBEE u. Mitarb., Ind. Eng. Chem. **39**, 415 [1947]; J. Amer. chem. Soc. **71**, 946 [1949]; **77**, 86, 88, 385 [1955]; R. RIEMSCHEIDER, Z. Naturforschg. **11 b**, 172 [1956].

Untersuchungen an Organoselen-Verbindungen II

Vergleich der Nucleophilie isologer aryl-aliphatischer Sulfide und Selenide

VON JÜRGEN GOSSELCK UND HARRY BARTH

Chemisches Institut der Justus Liebig-Universität Gießen
(Z. Naturforschg. **16 b**, 280–281 [1961]; eingegangen am 10. Januar 1961)

Im Vergleich zu isologen Schwefelverbindungen zeigen Dialkyl- und Aryl-alkyl-selenide erwartungsgemäß eine erhöhte Tendenz, Lewis-Säuren unter Oniumsalzbildung am Heteroatom anzulagern.

Dieses unterschiedliche nucleophile Verhalten haben wir benutzt, um die am Schwefel und Selen auftretenden Ladungsdichten miteinander zu vergleichen. Die Verwendung arylsubstituierter Sulfide und Selenide sollte darüber hinaus Aussagen über die Beeinflussung

der Ladungsdichte durch elektronenanziehende oder -abstoßende Gruppen ermöglichen.

Es wurden daher eine Reihe *m*- und *p*-substituierter Phenyl-methyl-sulfide und -selenide (I) nach teils neuen, teils bekannten Verfahren dargestellt und ihre Reaktion mit Dimethylsulfat, die zur Bildung von Phenyl-dimethylsulfonium- bzw. -selenoniumsalzen (II) führt, kinetisch verfolgt.

Die hierbei beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten sind als relative Maßzahlen für die Nucleophilie der Heteroatome anzusehen. Die formal der Menschutkin'schen Reaktion ¹ entsprechende Umsetzung verlief innerhalb des interessierenden Gebietes nach dem Zeitgesetz der zweiten Ordnung, so daß sich die *k*-Werte nach der Gleichung $k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$ bestimmen ließen.

¹ N. MENSCHUTKIN, Z. physik. Chem. **5**, 589 [1890].