

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Zum Ablauf der Wittig-Reaktion: zyklische oder ringoffene Zwischenstufen? *

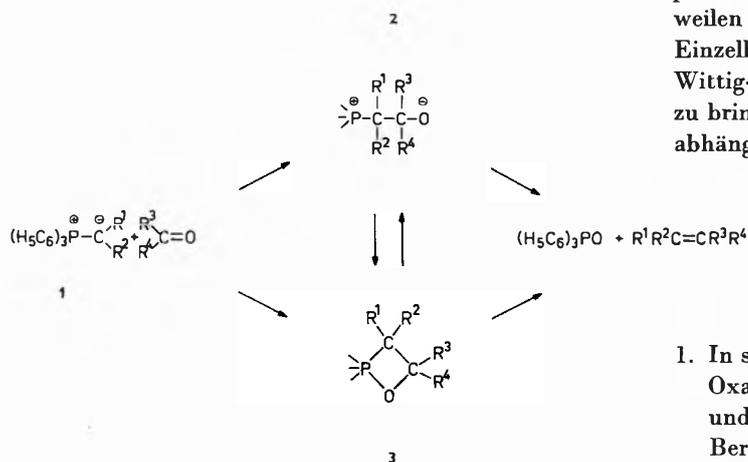
Summary

By means of low temperature phosphorus nmr-spectroscopy Wittig reaction intermediates have been studied. The cyclic (oxaphosphetane) structure of ylid/aldehyde adducts has been confirmed, though it cannot be ruled out that they are generated *via* a transient zwitterionic (betaine) intermediate. Analogous adducts derived from α -metallated phosphine oxides (PO activated olefination) as well as «betaine ylides» (SCOOPY procedure), however, clearly prefer open-chain structures, the formation of an OLi linkage acting as the driving force.

Hinsichtlich des mechanistischen Schaltplanes der Wittig-Reaktion hatte sich, nach anfänglicher Unsicherheit¹, längst eine einhellige Meinung durchgesetzt: die Vereinigung eines Phosphor-Ylids **1** mit einer Carbonyl-

Komponente liefere vorab einmal ein β -Phosphonio-alkoholat-Zwitterion **2** («Phosphor-Betain»). Nach dieser ersten Etappe werde dann ein Zwischenhalt eingelegt, und es bedürfe verschärfter Reaktionsbedingungen, um den Kurzschluß der Ladungen und die Ausbildung des Oxaphosphetan-Vierlings **3** zu erzwingen. Dieser wiederum zerfalle sogleich weiter zu den Endprodukten Phosphinoxid und Olefin.

Vedejs et al.² haben das Problem neu aufgerollt. Sie haben mittels magnetischer Phosphorresonanzspektroskopie einige Addukte aus Triphenylphosphonio-äthylid (Äthyliden-triphenyl-phosphoran) und Carbonyl-Verbindungen beobachten und ihnen eindeutig Oxaphosphetan-Struktur zuordnen können. Offen blieb einstweilen die Frage nach der Allgemeingültigkeit dieser Einzelbefunde. Außerdem galt es, die Stereochemie der Wittig-Reaktion^{3,4} mit der neuen Sachlage in Einklang zu bringen. Systematische Untersuchungen, die wir unabhängig begonnen haben, mögen zur Klärung beitragen.



* Diese Arbeit wurde im Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg begonnen und nach längerer Unterbrechung in Lausanne fortgeführt. Für finanzielle Unterstützung sorgten in verdankenswerter Weise die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bonn/Bad Godesberg, und der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Bern (Projekte 2.456.71 und 2.0530.73). Einen besonderen Beitrag leistete die Alexander-von-Humboldt-Stiftung, Bonn/Bad Godesberg, durch die Gewährung eines Stipendiums an A. P. (Mitglied des Instituts für organische Chemie und Biochemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag, CSSR) in den Jahren 1969 und 1970.

Eingang des Manuskriptes bei der Redaktion: 18. Juni 1975.

1. In salzfreiem Medium lassen sich bei -78° stets nur Oxaphosphetane (δ_{31p} im Bereich -50 bis -70 ppm) und niemals Betaine (Resonanzsignale erwartet⁵ im Bereich $+10$ bis $+30$ ppm) erkennen. Diese Feststellung betrifft auch das Anfangsglied der Reihe, das Addukt aus Triphenylphosphoniomethylid und Formaldehyd^{6,7} (**3**; $R^1, R^2, R^3, R^4 = H$: $\delta_{31p} = -60$ ppm⁸).
2. Manchmal bleibt der Oxaphosphetan-Ring (**3**) auch in Gegenwart löslicher Lithium-Salze erhalten; insbesondere wenn – in Tetrahydrofuran etwa – für gute Solvatation des Metalls gesorgt wird (Beispiel: $LiJ + 3$; $R^1, R^2 = CH_3$, $R^3 = C_6H_5$, $R^4 = H$: $\delta_{31p} = -52$ ppm). In der Mehrzahl der Fälle (insbesondere in Diäthyläther) sind jedoch Addukte mit geöffnetem Ring begünstigt. Wir formulieren ihre Struktur gemäß (4), um ihrer Schwerlöslichkeit sowie dem Salzeinfluß auf Geschwindigkeit^{9,10} und Stereo-

selektivität¹⁰ der Olefin-Bildung Rechnung zu tragen.

Die faßbaren Zwischenstufen der Horner-Variante sind ausnahmslos Derivate des tetrakoordinierten Phosphors (etwa **5**: $\delta_{31P} = +36$ ppm).



Bei Behandlung mit Organolithium-Reagenzien werden aus **3** zunächst α -metallierte Oxaphosphetane (etwa **6**: $\delta_{31P} = -54$ ppm) erhalten, die sich jedoch bei -78° langsam, bei -20° rasch in Triphenylphosphonio- β -lithiumoxyalkylide («Betain-ylide», etwa **7**: $\delta_{31P} = +12$ ppm) umwandeln.



3. Wie auch immer die Oxaphosphetane (**3**) im einzelnen entstehen mögen: laut Hammett-Reaktionskonstante ρ (+1,1; vgl. Abb. 1) ist der dorthin führende Übergangszustand noch recht polar¹¹, und dem Ylid fällt die Rolle eines Nucleophils zu.

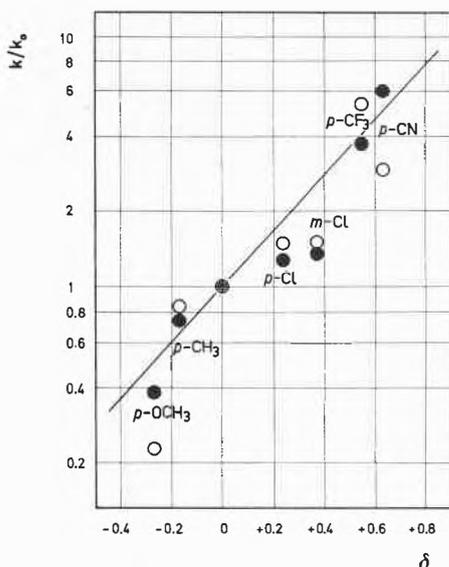


Abb. 1. Geschwindigkeiten der Addukt-Bildung aus Ylid **1a** ($R^1 = R^2 = H$; helle Kreise) und **1b** ($R^1 = CH_3$, $R^2 = H$; dunkle Kreise) mit substituierten Benzaldehyden (*p*-Anisaldehyd, *p*-Tolylaldehyd, Benzaldehyd, *m*- und *p*-Chlorbenzaldehyd sowie *p*-Cyanbenzaldehyd und *p*-Trifluormethylbenzaldehyd), angetragen gegen die Substituentenkonstanten σ

Man braucht somit nicht zur Senkrechtlüberlappung (« $2_a + 2_s$ ») Zuflucht zu nehmen², wenn man mit den für perizyklische Reaktionen aufgestellten Symmetrieregeln ins reine kommen will. Statt dessen könnte man nun annehmen, dem Oxaphosphetan (**3**) sei obligatorisch eine Betain-Zwischenstufe (**2**), die auch bei -100° rasch durchlaufen werde, vorgelegt¹², oder aber es dürften sich die Reaktanden dank Konfigurationswechselwirkung¹³ unmittelbar und trotzdem in bequemster Annäherung (« $2_s + 2_s$ ») zum Vierring vereinigen. Zu einem noch einfacheren Ausweg führt die Überlegung, man habe es mit einer nichtperizyklischen, polaren *syn*-Addition der Gruppen P^\oplus und C^\ominus zu tun, sofern sich das Ylid nur in vollständig $d_\pi p_\pi$ -entkoppelter, zwitterionischer Form anlagert.

References

- G. Wittig, H. D. Weigmann und M. Schlosser, *Chem. Ber.* **94**, (1961) 676, insbesondere 680; G. Wittig und A. Haag, *Chem. Ber.* **96** (1963) 1535, insbesondere 1537.
- E. Vedejs und K. A. J. Snoble, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** (1973) 5778; sowie persönliche Mitteilung.
- M. Schlosser, *Topics in Stereochemistry* **5** (1970) 1.
- A. S. Arora und I. Ugi, in Houben/Weyl, *Methoden der organischen Chemie* (Herausgeber: E. Müller), Band 5/1b, S. 872-93, Verlag Thieme, Stuttgart 1972.
- M. Schlosser, T. Kadibelban und G. Steinhoff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **743** (1971) 25.
- M. Schlosser und D. Coffinet, *Synthesis* **1971**, 380.
- Das gleiche Zwischenprodukt entstand bei der Einwirkung von Kaliumhydrid in Gegenwart geringer Mengen Menthol (als K-Überträger!) auf β -Hydroxyäthyl-triphenyl-phosphonium-bromid bei -78° .
- Bruker 90-HX, 2000 Durchläufe, Triphenylphosphin als innerer Standard. Chemische Verschiebungen durch Hinzuzählen von -6 ppm, umgerechnet auf 65prozentige H_3PO_4 als Nullmarke; entgegen unseren früheren Gepflogenheiten⁵ betrachten wir jetzt chemische Verschiebungen nach geringerem Feld als positiv und nach höherem Feld als negativ.
- M. Schlosser und K. F. Christmann, *Angew. Chem.* **76** (1964) 683; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* **3** (1964) 636.
- M. Schlosser und K. F. Christmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **708** (1967) 1.
- Wäre die anfängliche positive Partialladung des Carbonyl-Kohlenstoffs im Übergangszustand vollständig gelöscht, dürfte man eine Reaktionskonstante ρ nahe bei $+3,0$ erwarten (vgl. z. B. P. Geneste, G. Lamaty und J. P. Roque, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **91** [1972] 188).
- Wegen bindungsgekoppelter («through-bond») Wechselwirkungen müßten freilich noch zusätzliche Randbedingungen erfüllt sein. Wir verdanken Professor R. Huisgen, München, eine genaue Durchleuchtung dieses Sachverhaltes.
- N. D. Epiotis, *Angew. Chem.* **86** (1974) 825; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* **13** (1974) 751.

Manfred Schlosser**, Alois Piskala, Claudio Tarchini und Huynh Ba Tuong

Institut de Chimie Organique de l'Université
rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne

** Autor, an den Korrespondenz zu richten ist.

Helicenes: The Photochemical Ring-Closure of Polymer-Supported 1,2-Diarylethylenes: Hexahelicene- and benzo [c] phenanthrene-2-carbaldehyde*

Summary

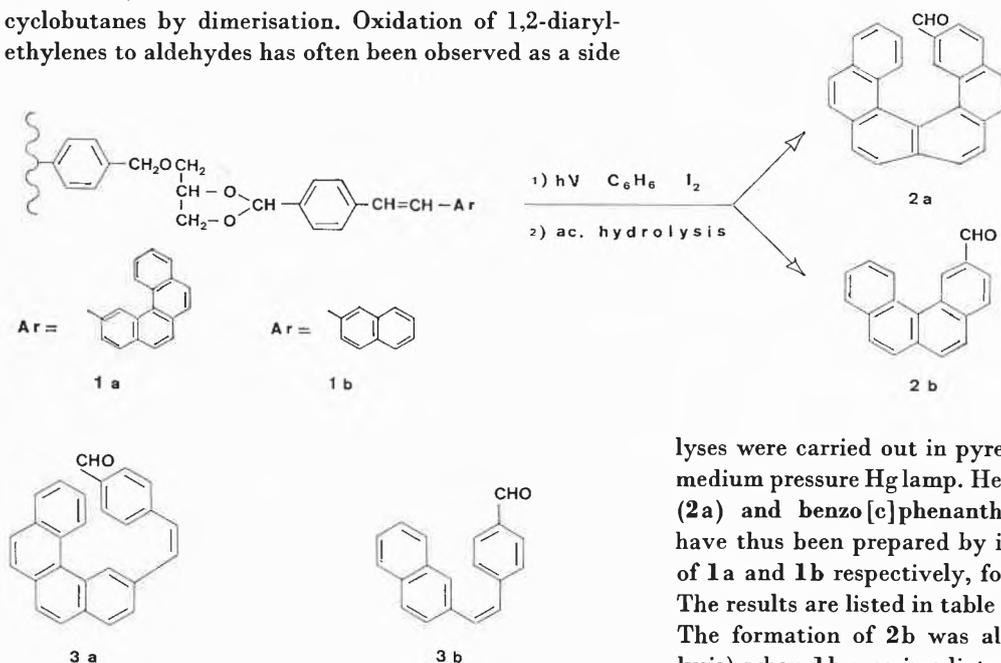
Photolysis of a suspension ($C_6H_6; I_2$) of 1-(4-formylphenyl)-2-(2-benzo [c]phenanthryl)ethylene and 1-(4-formylphenyl)-2-(2-naphthyl)ethylene anchored on a styrene-divinylbenzene copolymer (**1a** and **1b**), followed by hydrolysis, yielded hexahelicene-2-carbaldehyde (**2a**) and benzo [c]phenanthrene-2-carbaldehyde (**2b**) respectively. The photochemical ring-closure leading to **2b** was also observed when the substituted polymer **1b** was irradiated in the absence of a solvent.

The helicenes¹ and lower benzologues can be prepared in good to excellent yields by the photochemical ring-closure of appropriate 1,2-diarylethylenes and bis(arylvinyl)arenes. The reaction is carried out in dilute solution (< 0.01 M) in the presence of a catalytic amount of iodine. A low concentration of the product to be cyclised is essential, to avoid the formation of tetrasubstituted cyclobutanes by dimerisation. Oxidation of 1,2-diarylethylenes to aldehydes has often been observed as a side

reaction. But in a few cases, the photocyclisations susceptible to lead to the helicenes, show a relatively high regioselectivity. Asymmetric photosyntheses of helicenes induced either by a chiral substituent or by circularly polarized light, have been reported.

The many problems raised by the photosynthesis of the helicenes led us to attempt to carry out these reactions on polymer supports.

A preliminary investigation has indeed shown that the cyclisation takes place by irradiation of a well stirred suspension of the anchored 1,2-diarylethylene in benzene, containing a small amount of iodine. The photo-



lyses were carried out in pyrex, using a Hanovia 450 W medium pressure Hg lamp. Hexahelicene-2-carbaldehyde (**2a**) and benzo [c]phenanthrene-2-carbaldehyde (**2b**) have thus been prepared by irradiation of a suspension of **1a** and **1b** respectively, followed by acid hydrolysis. The results are listed in table 1.

The formation of **2b** was also observed (after hydrolysis) when **1b** was irradiated as a dry powder, i.e., in the absence of a solvent.

Table 1

Polymer-supported 1,2-diarylethylenes: photolyses in suspension				1,2-Diarylethylenecarbaldehydes: photolyses in homogeneous solution		
Substituted polymer	Time of irradiation ^a	Time of hydrolysis ^b	% Overall yield ^c	Starting material ^d	% Overall yield ^c	% yield of the photocyclisation
1a	4 h	60 h	5 (2a)	3a	14 (2a)	57 (2a)
1b	4 h	60 h	24 (2b)	3b	13 (2b)	61 (2b)

^a **1a** 0.47 g; **1b** 0.37 g. Suspensions in C_6H_6 (800 ml) containing a trace of I_2 .

^b Refluxing in a mixture of 1 N HCl, MeOH and C_6H_6 (1 : 1 : 10).

^c Calculated for the sequence: chloromethylated polymer \rightarrow **2a** or **2b**. Polymer: «Fluka» chloromethylated Merrifield copolymer styrene-2% divinylbenzene containing 0.7 milliequivalents of Cl per g.

^d Solutions in C_6H_{12} containing a trace of I_2 . **3a** 0,035 g, C_6H_{12} 750 ml, 1 h 15' irradiation; **3b** 0,033 g, C_6H_{12} 550 ml, 1 h 30' irradiation.

* Preliminary Communication. Received July 7, 1975.

The procedure described by Leznoff and coll.² was used, with small experimental modifications, to prepare the required anchored 1,2-diarylethylenes.

For comparison purposes, the 1,2-diarylethylene-4'-carbaldehydes were isolated by hydrolysis of 1a and 1b and photolysed in homogeneous solution (C₆H₁₂; I₂). The photocyclisation of stilbenecarbaldehydes has been reported recently by Leznoff and coll.^{2b,3}

The final products were purified by column chromatography (Silica-gel; C₆H₆) and characterised by their n.m.r. and mass spectra.

The experimental conditions used for the synthesis and the photocyclisation of the polymer-supported 1,2-diarylethylenes have not been optimised yet. However, encouraged by the preliminary results reported above, we now plan to study in detail the different problems raised in this communication.

Acknowledgements

The financial support of the «Fonds de la Recherche Fondamentale Collective» is gratefully acknowledged. One of us (M.G.) is indebted

to the «Administration Générale de la Coopération au Développement (A.G.C.D.)» for the award of a fellowship.

References

- 1 See, e.g., R.H.Martin, *Angew. Chem. (Internat.Ed.)* 13 (1974) 649, and references therein.
- 2 a) C.C.Leznoff and J.Y.Wong, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 3756;
b) J.Y.Wong, C.C.Leznoff and C.C.Manning, *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 13 (1974) 666.
- 3 C.Manning and C.C.Leznoff, *Can. J. Chem.* 53 (1975) 805.

Jean-Marie Vanest, Mohamed Gorsane,
Valery Libert, Jacques Pecher and
Richard H.Martin *

Service de Chimie Organique, Faculté des Sciences
Université Libre de Bruxelles
50, avenue F.-D.-Roosevelt
B-1050 Bruxelles, Belgium

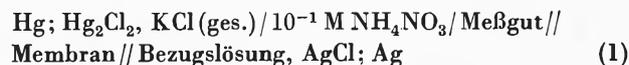
* Author to whom enquiries should be addressed.

Enantiomere-selektives Verhalten in Membranen eines chiralen, elektrisch neutralen Ionophors *

Summary

A chiral, electrically neutral carrier is shown to possess enantiomer-selective properties in complexation with α -phenylethyl ammonium ions. As measured in e.m.f. and transport experiments, the selectivity for one enantiomer over the other amounts to 8%.

Unter gewissen Voraussetzungen^{1,2} ist die Ionenselektivität von Flüssigmembranen, die aus einem elektrisch neutralen Liganden (Ionophor, Carrier) in einer in Wasser schwer löslichen organischen Phase bestehen, durch die Komplexbildung des Ionophors mit den Ionen gegeben. So läßt sich die EMK der Meßkette



für den Spezialfall der Anwesenheit von zwei einwertigen Kationen X und Y im Meßgut wie folgt beschreiben:

$$\text{EMK} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left(a_X + \frac{K_{YT}}{K_{XT}} a_Y \right), \quad (2)$$

wobei: EMK: Potentialdifferenz der Meßkette (1)
E₀: konstant angenommenes Bezugspotential
a_X, a_Y: Aktivitäten der Ionen X und Y im Meßgut
RT/F: Nernst-Faktor
K_{XT} K_{YT}: Komplexbildungskonstanten der Ionen X und Y mit dem Ionophoren T im Meßgut

* Eingegangen am 11. Juli 1975.

Bei der Verwendung eines chiralen Ionophoren L und enantiomeren Ionen F und \bar{F} im Meßgut sind grundsätzlich diastereomere Komplexe FL und $\bar{F}L$ mit $K_{FL} \neq K_{\bar{F}L}$ zu erwarten. Wird das Meßgut mit einer bestimmten Aktivität a_F durch ein solches des enantiomeren Ions gleicher Aktivität a \bar{F} ersetzt, so ist eine EMK-Änderung $\Delta \text{EMK} = \text{EMK}_F - \text{EMK}_{\bar{F}}$ zu erwarten:

$$\Delta \text{EMK} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{FL}}{K_{\bar{F}L}} \right). \quad (3)$$

Obwohl verschiedentlich elektrisch neutrale, chirale Liganden hergestellt wurden^{3,4,5}, die zum Teil ausgeprägte Enantiomere-selektivität in Verteilungssystemen aufweisen³, konnte bisher beim Einsatz solcher Ionophore in Membranen kein enantiomere-selektives elektromotorisches Verhalten nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den auf Verteilungssystemen beruhenden passiven Transporten⁶ berichten wir hier über enantiomere-selektive Ionentransporte, die durch elektrische Potentialdifferenzen an Membranen hervorgerufen werden. In Anlehnung an Arbeiten von A. von Rechenberg⁵ wurde der in Abb. 1 wiedergegebene Ligand hergestellt (vgl. 7).

Mit PVC-Membranen der Dicke 0,1 mm (33,0 Gewichts-% PVC hochmolekular, 66,1 Gewichts-% o-Nitrophenyl-octyläther, 0,5 Gewichts-% Ligand, 0,4 Gewichts-% Natriumtetraphenylborat), die entsprechend früheren

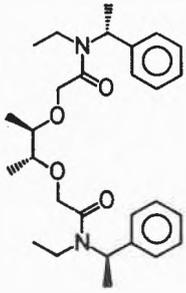


Abb. 1
Enantiomerelektiver Ionophor
Die vier Chiralitätszentren besitzen
die absolute Konfiguration *R*;
der Ligand besitzt die Symmetrie C_2

Angaben hergestellt wurden und zur Messung gelangten⁸, sind mit α -Phenyläthylammoniumionen im Meßgut an der Meßkette (1) die in Tabelle 1 aufgeführten EMK-Werte ermittelt worden.

Tabelle 1. Mit Meßkette (1) gemessene Potentialdifferenzen in mV. Meßgut: 10^{-1} , 10^{-2} und 10^{-3} M (*R*)-, (*S*)- und (*RS*)- α -Phenyläthylammoniumchlorid in Kaliumacetat/Essigsäure-Puffer (pH = 4,4; 25 °C)

	Analytische Konzentration an α -Phenyläthylammoniumchlorid			Steilheit der Elektrodenfunktion (mV) 10^{-3} M \rightarrow 10^{-2} M
	10^{-1} M	10^{-2} M	10^{-3} M	
(<i>R</i>)	157,1	94,9	39,9	55,0
(<i>S</i>)	154,6	92,7	37,7	55,0
(<i>RS</i>)	155,8	93,8	38,7	55,1
Δ EMK (mV)	$2,5 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	Vertrauensgrenzen: 95%
$K_{FL}/K_{\bar{FL}}$	$1,10 \pm 0,01$	$1,09 \pm 0,01$	$1,09 \pm 0,01$	

Aus der letzten Kolonne dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die Meßkette entsprechend Gl. (2) auf α -Phenyläthylammoniumionen anspricht. Für eine Zunahme der Konzentration um einen Faktor 10 wird eine um rund 55 mV positivere EMK gemessen, was in befriedigender Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 59,2 mV für eine Aktivitätszunahme um eine Größenordnung steht. Für das (*R*)-Enantiomere wird durchschnittlich eine um $2,27 \pm 0,07$ mV (Vertrauensgrenze: 95%) positivere EMK gemessen. Dies entspricht einer Bevorzugung $K_{FL}/K_{\bar{FL}}$ von $1,092 \pm 0,003$ ($F: R; \bar{F}: S$; Vertrauensgrenze: 95%).

Auf Grund dieser Bevorzugung des (*R*)-Enantiomeren durch den Ionophoren ist beim Anlegen einer Potentialdifferenz an die untersuchte Membran eine bevorzugter elektrodialytischer Transport desselben Enantiomeren zu erwarten (vgl. dazu⁹).

Der eindeutige Nachweis einer Enantiomerelektivität durch Messung der optischen Aktivität wäre nicht einfach. Wir haben deshalb das eine reine Enantiomere des α -Phenyläthylamins mit ^3H und das andere mit ^{14}C markiert. Das Verhältnis der Enantiomeren wurde dann

durch Bestimmung des Verhältnisses $^3\text{H}/^{14}\text{C}$ ermittelt. Um das Ergebnis zu sichern, wurden die Versuche einerseits mit dem ^3H -(*R*), ^{14}C -(*S*)- und andererseits mit dem ^{14}C -(*R*), ^3H -(*S*)-Enantiomeren-Paar durchgeführt (vgl. Tabelle 2). Durch diese Arbeitsmethodik, welche die Messung des optischen Drehungsvermögens zu umgehen erlaubt, ist es möglich, die Chiralitätsunterschiede mit kleinen Mengen nachzuweisen und genau zu bestimmen (vgl. auch¹⁰).

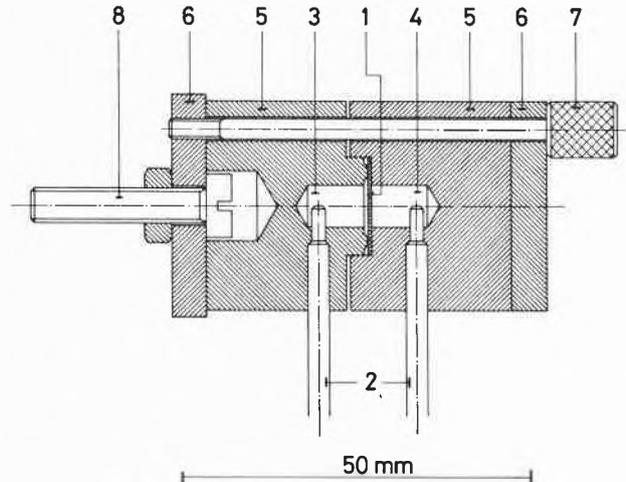


Abb. 2. Elektrodialysezelle

- 1: Membran
- 2: Elektroden: Ag/AgCl
Angelegte Spannung: 1 bis 2 Volt
Durchschnittliche Stromstärke: $1,5 \mu\text{A}$
Transportdauer: etwa 1 Stunde
- 3: Kathodenkammer: Halbkammervolumen: $230 \mu\text{l}$
 $200 \mu\text{l } 10^{-3}$ M racemisches Gemisch, inaktiv
- 4: Anodenkammer: Halbkammervolumen: $230 \mu\text{l}$
 $200 \mu\text{l } 10^{-3}$ M racemisches Gemisch, radioaktiv
Spezifisch meßbare Aktivitäten von α -Phenyläthylammoniumchlorid:
 ^{14}C -(*R*): $9,4 \cdot 10^{10}$ ipm/Mol
 ^{14}C -(*S*): $9,4 \cdot 10^{10}$ ipm/Mol
 ^3H -(*R*): $7,1 \cdot 10^{10}$ ipm/Mol
 ^3H -(*S*): $10,8 \cdot 10^{10}$ ipm/Mol
Scintillator: Butyl-PBD (Giba-Geigy AG, Basel)
Flüssig-Scintillator-Spektrometer: Mark I (Nuclear Chicago)
- 5: Zellenblock (Teflon)
- 6: Zellenhalterung
- 7: Schrauben zur Zellenabdichtung (4 Stück)
- 8: Befestigung an Schüttelvorrichtung [Durchmischung in den beiden Kammern durch Schütteln der Zelle (etwa 5 Hz)]

Für die elektrodialytischen Versuche ist die in Abb. 2 dargestellte Anordnung verwendet worden. Durch ^3H - und ^{14}C -Markierung der Enantiomeren (vgl. Tabelle 2) ließ sich der enantiomerelektive Transport verfolgen. In guter Übereinstimmung mit den EMK-Messungen (vgl. Tabelle 1) ergibt sich eine Bevorzugung $K_{FL}/K_{\bar{FL}}$ von $1,07 \pm 0,013$ ($F: R; \bar{F}: S$; Vertrauensgrenze: 95%).

Erwartungsgemäß ist beim Überprüfen der Transportselektivität mit einem achiralen Ionophoren T (Ligand I in ⁹) ein Wert $K_{FT}/K_{\overline{FT}}$ von $1,01 \pm 0,02$ (Vertrauensgrenze: 95 %) gefunden worden.

Tabelle 2. Resultate der elektrodialytischen Transportversuche mit doppelt indizierten racemischen Gemischen von α -Phenyläthylammoniumchlorid. Vertrauensgrenzen für alle Werte: 95 %

Markierung des racemischen Gemisches	Verhältnis ³ H/ ¹⁴ C des racemischen Gemisches vor dem Transport	der transportierten Ionen	$K_{FL}/K_{\overline{FL}}$
(R): ¹⁴ C (S): ³ H	$1,151 \pm 0,009$	$1,078 \pm 0,012$	$1,067 \pm 0,015$
(R): ³ H (S): ¹⁴ C	$0,747 \pm 0,006$	$0,799 \pm 0,018$	$1,070 \pm 0,026$

Gewichteter Mittelwert für $K_{FL}/K_{\overline{FL}}$: $1,068 \pm 0,013$

Die vorliegenden Daten zeigen, daß durch den Einbau von chiralen Ionophoren in geeignete Membrane ein enantiomerenselektives elektromotorisches Verhalten sowie eine Anreicherung eines Enantiomeren durch Membrantransporte erreicht werden kann, wie dies vor einiger Zeit vorgeschlagen wurde¹¹.

Die vorliegende Arbeit ist durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.1070.74) unterstützt worden. Z. C. dankt für ein Stipendium im Rahmen des S. E. A.

Literatur

- 1 G. Eisenman in R. A. Durst (Ed.), *Ion-Selective Electrodes*, NBS Special Publication 314, Washington 1969.
- 2 W. Simon, W. E. Morf und P. Ch. Meier, *Structure and Bonding*, Vol. 16, Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1973.
- 3 R. C. Helgeson, K. Koga, J. M. Timko und D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 3021; L. R. Sousa, D. H. Hoffman, L. Kaplan und D. J. Cram, *ibid.* 96 (1974) 7100; G. Dotsevi, Y. Sogah und D. J. Cram, *ibid.* 97 (1975) 1259.
- 4 B. Dietrich, Thèse, Université Louis-Pasteur, Strasbourg 1973.
- 5 A. von Rechenberg, Dissertation ETH Zürich, Nr. 5326 (1974).
- 6 M. Newcomb, R. C. Helgeson und D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* 96 (1974) 7367.
- 7 D. Ammann, R. Bissig, M. Guggi, E. Pretsch, W. Simon, I. I. Borowitz und L. Weiß, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) im Druck.
- 8 D. Ammann, E. Pretsch und W. Simon, *Analytical Letters* 7 (1) (1974) 23. G. J. Moody, R. B. Oke, J. D. R. Thomas, *Analyst* 95 (1970) 910.
- 9 P. Wuhmann, A. P. Thoma und W. Simon, *Chimia* 27 (1973) 637.
- 10 W. A. Bonner, P. R. Kavasmanek, F. S. Martin und J. J. Flores, *Science* 186 (1974) 143.
- 11 E. Pretsch, D. Ammann und W. Simon, *Research/Development*, 25(3) (1974) 20; W. Simon, *Eastern Analytical Symposium*, New York, November 18–20, 1970; Abstracts, p. 23.

Andrew P. Thoma, Zvezdana Cimerman*, Ulla Fiedler**, Davor Bedeković, Marc Guggi, Pierre Jordan, Kurt May, Ernő Pretsch, Vladimir Prelog und Wilhelm Simon***

Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, CH-8006 Zürich

* Institut za Medicinska Istraživanja, Moše Pijade 158, Zagreb, Jugoslawien.

** Adv. f. Analytisk Kemi, Kemicentrum, Lund 7, Schweden.

*** Autor, an den Korrespondenz zu richten ist.

Stability of Gold(I) Complexes with Triphenyl Derivatives of Group V Elements and with Dimethylchalconides*

Summary

Formation constants of AuClL and AuBrL complexes have been obtained by potentiometric titrations of Au(MeCN)₂⁺ in acetonitrile at -20 °C (L = PPh₃, AsPh₃, SbPh₃, PPh₂Me, PPhMe₂, Me₂S, Me₂Se, Me₂Te, MeNC, ArNC). Au⁺ behaves as a typical class B metal. A general linear relation between log K's of corresponding AuXL complexes suggesting that AuBr discriminates better than AuCl between soft ligands, breaks down when considering each family of ligands. Au(diolefin)₂⁺ complexes are not sufficiently more stable than Au(MeCN)₂⁺ to be isolated, however they may be obtained in the solid state by treating a solution of Et₄NAuCl₂ in acetone by AgClO₄ in the presence of excess diolefin.

Dismutation of Au(I) into Au(III) and Au(0) severely restricts the scope of its aqueous chemistry. Stable Au⁺ species were however obtained in acetonitrile^{1,2}. Sawyer et al.² have measured the stability constants of several anionic complexes and of Au(NH₃)₂⁺ and Au(py)₂⁺.

* Received July 15, 1975.

The formation constants of the chlorocomplexes in acetonitrile³ and in dimethylsulfoxide⁴ have also been reported. In a previous communication dealing with the redox reaction between Au(III) and triphenyl derivatives of group V elements, we reported the formation constants of several AuL₂⁺ complexes⁵. We have extended these measurements to equilibria of the type



where L is a neutral ligand (PPh₃, AsPh₃, SbPh₃, PPh₂Me, PPhMe₂, Me₂S, Me₂Se, Me₂Te, MeNC, ArNC) and X is Cl or Br.

A solution of [Au(MeCN)₂]ClO₄ in acetonitrile at -20 °C was titrated under nitrogen up to the first equivalence point by Et₄NX, then the potentiometric titration was continued with L (Figure 1).

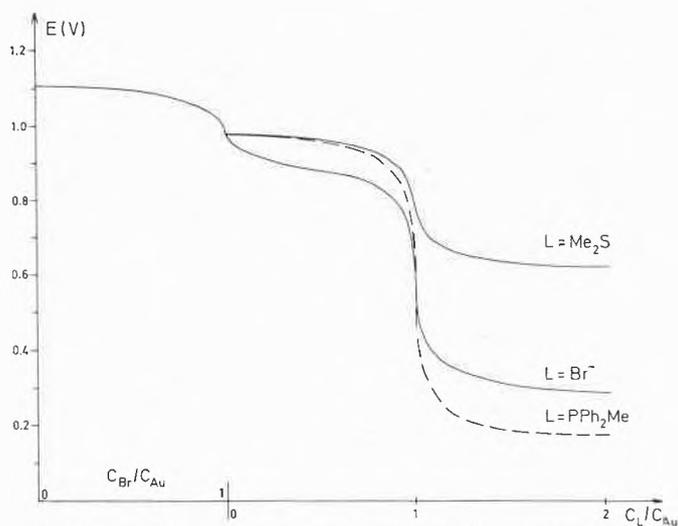


Fig. 1. Potentiometric titration of $\text{Au}(\text{MeCN})_2^+$ in acetonitrile at -20°C by Bu_4NBr , and "mixed" titrations by Br^- followed by L (PPh_2Me or Me_2S)

The indicating gold electrode obeyed Nernst's law ($E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 = +1.282\text{V vs. SCE}$). The constants $K_1 = [\text{AuX}]/[\text{Au}][\text{X}]$ and $K_2 = [\text{AuXL}]/[\text{AuX}][\text{L}]$ were calculated by using the equation $E = E^0 + 0.053 \log c_{\text{Au}} / (1 + [\text{X}]K_1 + [\text{X}][\text{L}]K_1K_2)$ and the following approximations: 1) before the first equivalence point, AuX is the main complex in solution; 2) between the first and second equivalence point, one has a mixture of AuX and AuXL ; 3) after the second equivalence point, AuXL is the main species of Au (I).

The stoichiometry of the complexes was deduced from the abscissa of the drop in potential of the titration curves and AuXL was isolated in the solid state from more concentrated solutions in several cases (PPh_3 , AsPh_3 , SbPh_3 , MeNC , Me_2S). No corrections for ion pairing were necessary as eq. 1 involves non ionic species.

Table 1. Stability constants of gold(I) complexes in acetonitrile at -20°C

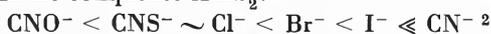
L	AuClL K_2^a	AuBrL K_2	AuL_2 β_2
Cl^-	$3.8 \cdot 10^7$		$2.0 \cdot 10^{19}$
Br^-		$2.0 \cdot 10^9$	$1.6 \cdot 10^{22}$
MeNC	$5.3 \cdot 10^{14}$	$4.2 \cdot 10^{13}$	$1.2 \cdot 10^{22}$
$1,3\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}^d$	$1.1 \cdot 10^{13}$	$1.4 \cdot 10^{12}$	$9.9 \cdot 10^{18}$
PPh_3	$1.3 \cdot 10^{14}$	$5.6 \cdot 10^{13}$	$1.3 \cdot 10^{22}$
PPh_2Me	$4.9 \cdot 10^{15}$	$2.1 \cdot 10^{15}$	$1.2 \cdot 10^{24}$
PPhMe_2	$5.4 \cdot 10^{16}$	$2.2 \cdot 10^{16}$	$1.8 \cdot 10^{26}$
NPh_3	$< 10^3$	$< 10^3$	$< 10^3$
AsPh_3	$1.1 \cdot 10^{13}$	$4.1 \cdot 10^{12}$	
SbPh_3	$8.3 \cdot 10^{12}$	$5.8 \cdot 10^{11}$	c
Me_2S	$8.7 \cdot 10^8$	$2.1 \cdot 10^7$	
Me_2Se	$6.1 \cdot 10^{10}$	$1.2 \cdot 10^9$	c
Me_2Te		$7.6 \cdot 10^{12}$	c
Cod^b	$< 10^3$	$< 10^3$	$< 10^3$

^a Relative error: 3 to 10%. ^b 1,5-cyclooctadiene. ^c reduction to metallic gold occurs. ^d ArNC in text.

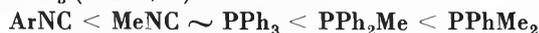
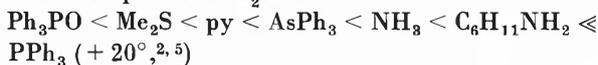
In the case of PPh_3 , Muetterties et al.⁶ have identified the complex $\text{Au}(\text{PPh}_3)_3^+$ in dichloromethane at -80°C . However in acetonitrile and for ratios $2 < \text{L}/\text{Au} < 3$, 3-coordinated species seem to be present in negligible amounts compared to AuL_2^+ in the case of PPh_3 , PPh_2Me and PPhMe_2 .

The results are summarized in Table 1 ($\beta_2 = [\text{AuL}_2]/[\text{Au}][\text{L}]^2$) were obtained by direct titration of Au^+ by L . The following stability sequences are obtained by collecting all the results available to date:

anionic complexes AuX_2^- :



cationic complexes AuL_2^+ :



(this work)

neutral complexes AuXL :



They are typical of a class B metal: the complexes are more stable when the nature of the donor atom of the ligand varies in the orders $\text{N} < \text{P}$ and $\text{O} < \text{S}$; π -ligands as CN^- and MeNC are high in the series. For the three tertiary phosphines reported, the stability increases with the basicity of the substituents.

Jørgensen and Pouradier found a linear relation between $\log \beta_2(\text{AuX}_2^-)$ and $\log \beta_2(\text{AgX}_2^-)$ in aqueous solution⁷. A similar correlation may be found by plotting

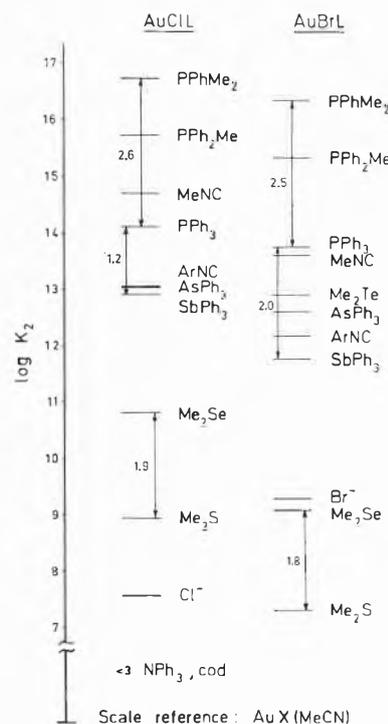


Fig. 2. Stability constants $K_2 = [\text{AuXL}]/[\text{AuX}][\text{L}]$ in acetonitrile at -20°C

$\log K_2(\text{AuBrL})$ vs. $\log K_2(\text{AuClL})$. The function is linear: $\log K_2(\text{AuBrL}) = -3.3 + (1.2 \pm 0.1) \log K_2(\text{AuClL})$ (the correlation factor is 0.99).

The slope of this linear relation suggests that AuBr discriminates more than AuCl between the 9 soft ligands reported. However this relation breaks down when considering each family of ligands (Figure 2). Indeed if $\Delta \log K_2$ is greater for AuBrL in the case of MPh_3 ($\text{M} = \text{P, As, Sb}$), it is about equal to $\Delta \log K_2(\text{AuClL})$ for the different phosphines and for $\text{Me}_2\text{S}-\text{Me}_2\text{Se}$.

Unfortunately equilibrium 1 is not shifted enough to the right in acetonitrile to isolate AuCl (diolefin) or $[\text{Au}(\text{diolefin})_2]\text{X}$. However we could isolate the cationic complex $[\text{Au}(\text{cod})_2]\text{ClO}_4$ by reacting $\text{Et}_4\text{NAuCl}_2$ or $\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{cod})^9$ in acetone with excess cycloocta-1,5-diene in the presence of AgClO_4 .

Experimental

The titrations were performed in acetonitrile under nitrogen at $-20.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ and $\mu = 0.05$ (Et_4NClO_4) using a Metrohm E388 compensator and the cell $\text{Au}/[\text{Au}(\text{MeCN})_2]\text{ClO}_4 \sim 10^{-3}\text{M} + \text{Et}_4\text{NCl}$ or Et_4NBr (1:1) + L + Et_4NClO_4 0.05 M / Et_4NClO_4 0.05 M / KClO_4 , $\text{KCl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$. The reference electrode was built with the aid of Bravo's and Iwamoto's data⁸. Pure Au(I) solutions were obtained by dissolving $[\text{Au}(\text{MeCN})_2]\text{ClO}_4$ ¹ in acetonitrile or by anodic oxidation of a gold foil (McKee-Pedersen constant potential coulometer). The validity of the different approximations used for calculating K_2 is

justified by the constancy of the potentials: For example in fig. 1 ($\text{L} = \text{Br}^-$), $E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0$ calculated is constant for $c_{\text{Br}^-}/c_{\text{Au}} < 1$, $0.053 \log K_2/K_1 = \text{constant}$ for $1 < c_{\text{Br}^-}/c_{\text{Au}} < 2$, $0.053 \log K_1/K_2 = \text{constant}$ for $c_{\text{Br}^-}/c_{\text{Au}} > 2$.

We acknowledge the generous support of the Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique through grant 2.829.73. R.R. thanks the Société Académique Vaudoise for financial support during his stay at the University of Venice.

References

- 1 Von G. Bergerhoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 327 (1964) 139.
- 2 A. D. Goolsby and D. T. Sawyer, *Anal. Chem.* 40 (1968) 1978.
- 3 O. Bravo and R. T. Iwamoto, *Inorg. Chim. Acta* 3 (1969) 663.
- 4 T. E. Suarez, R. T. Iwamoto and J. Kleinberg, *Inorg. Chim. Acta* 7 (1973) 458.
- 5 R. Roulet, Nguyen Quang Lan, W. R. Mason and G. P. Fenske Jr., *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 2405.
- 6 E. L. Muetterties and C. W. Alegrianti, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 4114.
- 7 C. K. Jørgensen and J. Pouradier, *J. Chim. Physique* 67 (1970) 124.
- 8 O. Bravo and R. T. Iwamoto, *J. Electroanal. Chem.* 23 (1969) 419.
- 9 H. J. Chalk, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 4733.

Raymond Roulet* and Roland Favez

Institut de chimie minérale et analytique de l'Université, place du Château 3, 1005 Lausanne

* Author to whom correspondence may be addressed.

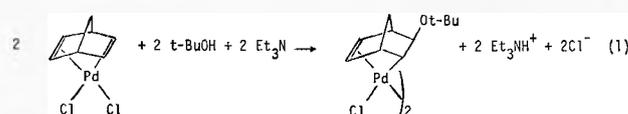
On the Attack by Alcohol on One Carbon-Carbon Double Bond of Dichloro (Norborendiene) Palladium (II) *

Summary

The kinetics of nucleophilic attack by alcohol on one double bond of $\text{PdCl}_2(\text{nbd})$ ($\text{nbd} = 2,5\text{-norborendiene}$) has been studied by UV spectrophotometry. In dichloromethane the dichloro complex is only slightly solvolyzed, but is in equilibrium with 4-coordinated $\text{PdCl}_2(\text{nbd})^-$ when chloride is added to the solution. Both species react with alcohol and the overall mechanism is complicated, the direct attack of the double bond being only one of the parallel paths. Direct addition of methanol was unambiguously shown to exist in the case of $[\text{Pd}(\text{dipyridyl})(\text{C}_8\text{H}_{12})](\text{PF}_6)_2$ ($\text{C}_8\text{H}_{12} = 1,5\text{-cyclooctadiene}$) where the two positions *cis* to the diolefin are blocked by the chelated 2,2'-dipyridyl.

Chatt, Vallarino and Venanzi¹ have reported stable complexes of Pd(II) and Pt(II) of the type $\text{MCl}_2(\text{diolefin})$ and shown that they react with alcohol in presence of sodium carbonate giving chloride bridged dimers with two σ M-C bonds, for example $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{MeOC}_8\text{H}_{12})_2$ in the case of methanol and 1,5-cyclooctadiene. Stille and Morgan² have studied the stereochemistry of these products. They have proposed that the general mechanism for this reaction is the attack of alcohol assisted by base on the coordinated olefin and that this attack occurs

trans to the metal; elimination of chloride ion, the attachment of the methoxy group, and the formation of the metal-carbon bond possibly occur simultaneously. Some similarities were reported between these complexes and a postulated intermediate³ in the Wacker oxidation of olefins to carbonyl compounds³⁻⁵. Similar reactions with other nucleophiles such as acetate⁶, malonate⁷ and amines^{8,9} have been reported. More recently a study by Hartley et al.¹⁰ of the oxidative hydrolysis of olefins in the presence of Pd(II) complexes has indicated that, where possible, nucleophilic attack on the olefin by hydroxide involves prior coordination of OH^- to Pd(II); the study of the stereochemistry of methoxide ion attack on preformed Pt(II) olefin complexes was unsuccessful. As no kinetic data are available about the nucleophilic attack on a double bond of $\text{MCl}_2(\text{diolefin})$ by alcohol, we have undertaken a spectrophotometric examination of the following reaction in dichloromethane.



* Received July 16, 1975.

Table 2. Observed rate constant of reaction (1) vs. $[t\text{-BuOH}]$ at various fixed concentrations of chloride in dichloromethane; 25 °C, $[\text{PdCl}_2(\text{nb})] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, ionic strength: 10^{-2} (Et_4NClO_4), $[\text{Et}_3\text{N}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$[\text{Cl}^-] 10^3 \text{ M}$	1	2.5	3.75	5	7.5
$[t\text{-BuOH}] \text{ M}$	$k_{\text{ob}} 10^2 \text{ s}^{-1}$				
0.05	0.45 ± 0.01	0.74 ± 0.01	1.24 ± 0.02	1.80 ± 0.07	2.4 ± 0.2
0.10	0.54 ± 0.02	1.08 ± 0.01	1.81 ± 0.02		
0.175				2.87 ± 0.03	3.7 ± 0.3
0.25	1.00 ± 0.01	1.89 ± 0.04	2.84 ± 0.09		4.5 ± 0.2
0.35				4.55 ± 0.05	
0.50	1.40 ± 0.01	2.77 ± 0.04	4.27 ± 0.06	5.84 ± 0.09	7.6 ± 0.2
$k_{\text{I}} 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	2.2 ± 0.9	4.5 ± 0.9	6.6 ± 0.8	9.1 ± 0.6	11.6 ± 0.9
$k_{\text{I}} 10^2 \text{ s}^{-1}^*$	0.4 ± 0.1	0.6 ± 0.4	1.1 ± 0.5	1.3 ± 0.2	1.7 ± 0.5

* Parameters of the linear function $k_{\text{ob}} = k_{\text{I}} + k_{\text{II}}[t\text{-BuOH}]$.

Tertibutanol was used as the reaction was too rapid for conventional spectrophotometry with lighter alcohols. Triethylamine was chosen as base instead of Na_2CO_3 as it was soluble in dichloromethane and did not interfere with the complexes: indeed, the observed rate constant of the reaction at constant concentration of $t\text{-BuOH}$ was independent of the concentration of Et_3N .

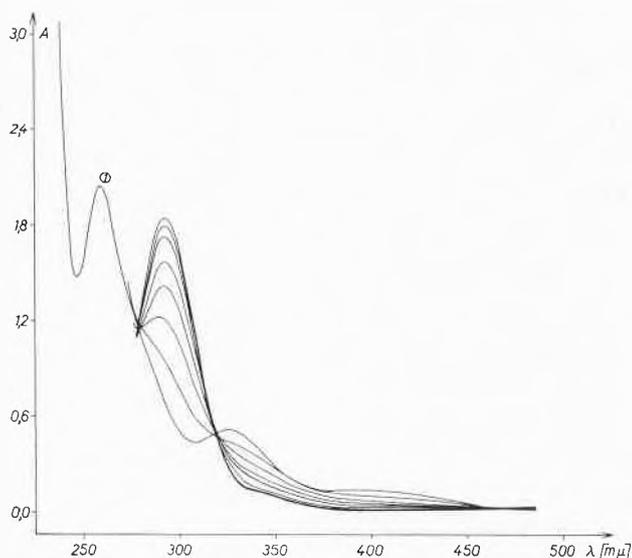
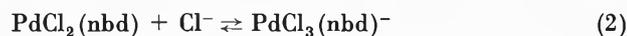


Fig. 1. Absorption spectra of $\text{PdCl}_2(\text{nb}) 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ in CH_2Cl_2 (spectrum 1) and in presence of Ph_4AsCl ($0 < [\text{Cl}^-]/[\text{Pd}] < 50$)

$\text{PdCl}_2(\text{nb})$ is only slightly solvolyzed in dichloromethane and is the main species in solution up to 1 M $t\text{-BuOH}$ (spectrum 1 of Figure 1). However, on adding chloride to the solution the equilibrium described by (2) takes place.



$\text{PdCl}_3(\text{nb})^-$ is a 4-coordinated species in which norbornadiene functions as a monodentate ligand: upon addition of Ph_4AsCl to a CD_2Cl_2 solution of $\text{PdCl}_2(\text{nb})$,

an additional resonance appeared in the ^1H NMR spectrum, of increasing relative intensity with increasing concentration of Cl^- and with a chemical shift corresponding to the olefinic protons of free norbornadiene [at higher field than that of $\text{PdCl}_2(\text{nb})$]. The spectra of Figure 1 were used for measuring the equilibrium constant K of (2); however, only an upper limit for K could be obtained as some PdCl_4^{2-} was present even for $[\text{Cl}^-]/[\text{Pd}] < 50$ (the solution turned pink, ϵ_{max} at 470 nm). We obtained $K < 400 \text{ M}^{-1}$.

Reaction (1) was followed under pseudo-first order conditions (excess of $t\text{-BuOH}$) by observing the disappearance of $\text{PdCl}_2(\text{nb})$. The final spectrum after addition of Et_3N was practically identical to that of $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{MeOC}_7\text{H}_8)_2$ synthesised separately.

a) in absence of chloride: Table 1.

The observed rate constant is a linear function of the concentration of $t\text{-BuOH}$: $k_{\text{ob}} = (1.0 \pm 0.2) 10^{-2} [t\text{-BuOH}] + (1.0 \pm 0.2) 10^{-3} (\text{s}^{-1})$;

b) in presence of chloride: Table 2.

From the plots $k_{\text{ob}} = f([t\text{-BuOH}])$, $k_{\text{I}} = f([\text{Cl}^-])$ and $k_{\text{II}} = f([\text{Cl}^-])$, the following rate law was obtained: $k_{\text{ob}} = k_1 + k_2[\text{Cl}^-] + (k_3 + k_4[\text{Cl}^-])[t\text{-BuOH}]$ (3) with $k_1 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 2.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_4 = 15 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Table 1. Observed rate constant of reaction (1) vs. concentration of $t\text{-BuOH}$; 25 °C; $[\text{PdCl}_2(\text{nb})] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Et}_3\text{N}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\lambda = 258 \text{ nm}$

$[t\text{-BuOH}] \text{ M}$	$k_{\text{ob}} 10^3 \text{ s}^{-1}$
0.008	1.12 ± 0.03
0.02	1.29 ± 0.01
0.06	1.62 ± 0.01
0.10	2.16 ± 0.02

In presence of chloride, at least two species related by eq. 1 react with alcohol. Assuming that $\text{PdCl}_2(\text{nb})$ (A) and $\text{PdCl}_3(\text{nb})^-$ (B) are in fast preequilibrium and that each reacts by two parallel paths, one of zero order and

the other first order in $[t\text{-BuOH}]$, the following theoretical rate law is obtained

$$k_{\text{ob}} = \frac{k_1^A + k_2^B K [\text{Cl}^-] + (k_3^A + k_4^B K [\text{Cl}^-]) [\text{ROH}]}{1 + K [\text{Cl}^-]} \quad (4)$$

Equation (4) is reduced to (3) within the experimental errors for each pair of values ($[\text{Cl}^-]$, $[\text{ROH}]$) of Table 2, if one assumes $K < 60 \text{ M}^{-1}$ ($K < 400 \text{ M}^{-1}$ was found by spectrophotometry).

It is however hard to visualize why the attack by alcohol is faster in presence of chloride and which species are responsible for the paths independent of the concentration of alcohol. The main conclusion so far is that bimolecular attack is not solely responsible for the formation of the product. There is an indication that this bimolecular path is the direct attack by alcohol on one double bond of norbornadiene: the parent compound $[\text{Pd}(\text{dipyridyl})(\text{cod})](\text{PF}_6)_2$ ¹¹ (cod = 1,5-cyclooctadiene) has the two *cis* positions to the diolefin occupied by a bidentate ligand which cannot be displaced by ROH or RO⁻. This compound reacts however with methanol, giving the addition products 1- and 2-methoxycycloocta-1,3-diene. These are the same products as those obtained by Schultz¹² starting with $\text{PdCl}_2(\text{cod})$.

We acknowledge the generous support of the Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique through grant 2.829.73. R.R. thanks the Société Académique Vaudoise for financial support during his stay at the University of Venice.

References

- 1 J. Chatt, L. M. Vallarino and L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* 1957, 2496, 3413.
- 2 J. K. Stille and R. A. Morgan, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 5135.
- 3 I. I. Moiseev, M. N. Vargaftik and Y. K. Syrkin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 133 (1960) 377; *ibid.* 153 (1963) 140.
- 4 J. Smidt, W. Hofner, R. Jira, J. Sedmeier, R. Sieber, R. Ruttinger and H. Kojer, *Angew. Chem.* 71 (1959) 176.
- 5 J. Smidt, *Chem. Ind.* (London) 1962, 54.
- 6 C. B. Anderson and B. J. Burreson, *J. Organometal. Chem.* 7 (1967) 181; M. N. S. Hill, B. F. G. Johnson and J. Lewis, *J. Chem. Soc. (A)* 1971, 2341.
- 7 H. Takahashi and J. Tsuji, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 2387; J. K. Stille and D. B. Fox, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1274.
- 8 R. Palumbo, A. De Renzi, A. Panunzi and G. Paiaro, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 3874; *ibid.* 92 (1970) 3488.
- 9 D. Hollings, M. Green and D. V. Claridge, *J. Organometal. Chem.* 54 (1973) 399.
- 10 C. Burgess, F. R. Hartley and G. W. Searle, *J. Organometal. Chem.* 76 (1974) 247.
- 11 R. Roulet and R. Vouillamoz, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 2139.
- 12 R. G. Schulz, *J. Organometal. Chem.* 6 (1966) 435.

Raymond Roulet^{1*}, Raymond Vouillamoz¹,
Umberto Belluco² and Mauro Graziani³

- 1 Institut de chimie minérale et analytique de l'Université, place du Château 3, 1005 Lausanne.
- 2 Istituto di Chimica Industriale, Università di Padova (Italia).
- 3 Istituto di Chimica Industriale, Università di Venezia (Italia).

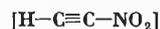
* Author to whom correspondence may be addressed.

Cycloadditions with 2-Chloro-1-Nitroethylene*¹

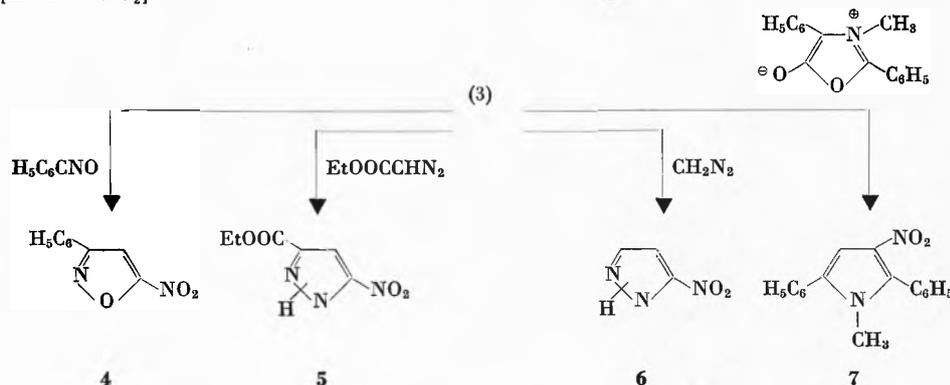
Summary

2-chloronitroethylene replaces successfully the still elusive unsubstituted nitroacetylene in both the 1,3-dipolar and Diels-Alder cycloadditions. These reactions generally afford interesting nitrated cyclic and heterocyclic compounds.

Unsubstituted nitroacetylene **1** is still unknown and will presumably be a very unstable compound as compared to the *tert.*-butylnitroacetylene².



1

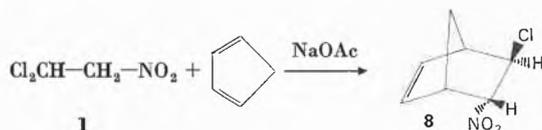


* Received July 17, 1975.

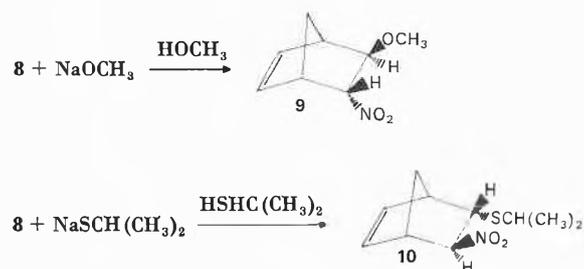
3 reacts with 1,3 dipoles yielding the aromatic heterocycles **4,5,6,7** which would be similarly obtained with the hypothetical nitroacetylene **1**.

Direct synthesis of 3- or 5-nitroisoxazoles and pyrazoles is difficult, because nitration of the parent heterocycles with $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ generally leads to the 4-substituted product⁶.

In the presence of sodium acetate, **2** reacts with cyclopentadiene to give the chloronitronorbornene **8**.



Chlorine replacement of **8** leads to the corresponding ether **9** and thioether **10**.



The stereochemistry of products **9** and **10** was determined by NMR analysis. This reaction is presumably an elimination-addition process passing through a norbornadiene intermediate.

The proposed structures are in agreement with spectral and analytical data and are identical with samples prepared nonambiguously by other methods^{6,7,8}. Thus far halogenonitroolefins were rarely used as dieno- and dipolarophiles⁹ and they therefore attract our further interest.

Experimental

2,2-dichloronitroethane **2**

The following procedure gives the best results^{3,4}: an excess of nitril chloride (9 g, 110 moles) is slowly distilled (~2 hrs) into a cooled solution (0°C) of vinyl chloride (5.2 g, 80 mmoles) in 100 ml of dry acetonitrile, containing 1 g of LiCl and 2 g of CuCl (dried at 100°/0.1). The mixture is stirred for 24 hours at 20°, the solvent distilled and the residue is redissolved in ether, filtered and washed 3 times with water. The distillation gives 5.5 g (46%) of pure **1**.

2-chloronitroethylene

Compound **2** (6.45 g, 45 mmoles) is added dropwise to a stirred suspension of NaOAc (12 g, 150 mmoles) in ether at 0°. After one hour the mixture is filtered and washed with water. The ethereal solution is generally used and its concentration determined by NMR (almost quantitative yield).

3-(5)-nitropyrazole **6**

3 (1.29 g, 12 mmoles) in 10 ml ether is added slowly to an excess of diazomethane in 30 ml ether at 0° and the mixture is stirred for 12 hrs at 20°. Then 5 ml of 10% acetic acid is slowly added, the solution is washed with water, dried and the solvent is evaporated. The residue is recrystallised from mixture methyl acetate-cyclohexane to give 0.88 g (65%) of **6**.

6-chloro-5-nitronorbornene **8**

1 (2.88 g, 20 mmoles) in 10 ml ether is added slowly with stirring to cyclopentadiene (1.32 g, 20 mmoles) dissolved in 10 ml ether containing pulverised NaAc (3 g, 36 mmoles). After one hour the solution is filtered, washed with water and the solvent evaporated. The remaining oil is distilled in vacuum.

Table 1. Properties of Nitro heterocycles **4** to **7**

Compound	Yield (%)	M.P. (°C)	IR (cm ⁻¹)	NMR (CDCl ₃ , ref. int. TMS, ppm)
4	55	124-5	1540, 1350	7.40 (s, 1H), 7.55 (s, 5H)
5	43	153-4	1725, 1540 1320	1.45 (t, 3H) 4.50 (q, 2H, J = 7Hz) 7.45 (s, 1H), 11.35 to 12.90 (m, 1H)
6	65	167-8	1520, 1355	7.00 (d, 1H), 8.05 (d, 1H, J = 3Hz) 11.75 to 13.50 (m, 1H)
7	76	89-90	1490, 1320	3.40 (s, 3H) 6.90 (s, 1H) 7.48 (s, 10H)

Table 2. Properties of **2,3** and substituted norbornenes **8** to **10**

Compound	Yield (%)	B.P. (°C)	IR (cm ⁻¹)	NMR (CDCl ₃ , ref. int. TMS, ppm)
2	46	69/17	1560, 1360	5.00 (d, 2H), 6.35 (t, 1H, J = 6 Hz)
3		91/113*	1560, 1370	7.45 (d, 1H), 8.00 (d, 1H, J = 12 Hz)
8	96	75/1	1540, 1365	**
9	95	65/05	1530, 1370	**
10	60	105/1	1540, 1365	**

* Lit.⁸ indicates B.P. 22°/13.

** The NMR spectra will be published elsewhere.

Table 1. Properties of compounds 5 to 8

Compound	Yield (%)	M.P. (B.P.) (°C)	IR (cm ⁻¹)	NMR (CDCl ₃ , ref. int. TMS, ppm)
5	60	94	3100, 1530 1345	1.90 (4H, <i>q</i>) 3.05 (<i>m</i> , 4H) 8.20 (<i>d</i> , 1H), 8.45 (<i>d</i> , 1H, <i>J</i> = 2.5 Hz)
6	51	(65/0.05 Torr)	1700, 1560 1340	1.20 to 2.95 (<i>m</i> , 11H) 6.02 to 6.31 (<i>m</i> , 1H)
7	78	132	1595, 1350	2.80 (<i>s</i> , 6H) 6.50 (<i>d</i> , H, <i>J</i> = 12Hz) 6.85 (<i>s</i> , 1H), 7.30 (<i>m</i> , 6H) 7.95 (<i>d</i> , 1H, <i>J</i> = 12Hz)
8	50	146-7*	3095, 1540 1340	7.65 (<i>m</i> , 5H), 8.75 (<i>d</i> , 2H) 9.00 (<i>t</i> , 1H, <i>J</i> = 2Hz)

* Lit.⁵ indicates M.P. 147-8.

Bibliography

- 1 Nitroacetylenes and Nitroolefins, Part 6; Part 5 preceeding.
- 2 H. G. Viehe and R. Verbruggen, *Chimia*, preceeding.
- 3 R. Verbruggen, Dissertation, Louvain-la-Neuve, Belgium, 1974.
- 4 C. Jutz and R. M. Wagner, *Angew. Chem.* 84 (1972) 299; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 11 (1972) 315.
- 5 H. M. L. Dieteren and C. Koningsberger, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 82 (1963) 5.

H. G. Viehe* and R. Verbruggen

Université de Louvain, Laboratoire de Chimie Organique
Place Louis-Pasteur, 1
B-1348 Louvain-La-Neuve, Belgium

* Author to whom correspondence may be addressed.