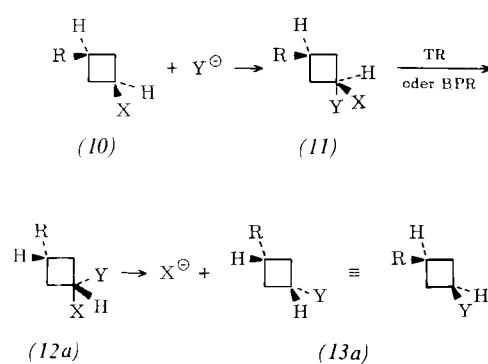


in der Größenordnung von 10 kcal/mol liegen und erheblich niedriger sind als man aufgrund der Ergebnisse anderer Autoren erwarten würde^[7, 8].

Da in pentakoordinierten trigonal-bipyramidalen Molekülen diäquatoriale drei- bis fünfgliedrige Ringe erheblich gespannter sind als ihre Isomeren mit apikal-äquatorialen Ringen^[15c], ist bei apikalem Ein- und Austritt zu erwarten, daß bimolekulare nucleophile Substitutionen an drei- bis fünfgliedrigen cyclischen Systemen nicht unter ausschließlicher Inversion, sondern unter überwiegender Retention verlaufen.

Wenn z. B. das Cyclobutan-Derivat (10) einer nucleophilen Substitution unterworfen wird – unter Bedingungen, die bimolekulare Prozesse bevorzugen gegenüber S_N1-Reaktionen, welche hier zu nachweisbaren Carbonium-Umlagerungen führen würden^[11] – so ist zu erwarten, daß ein überwiegender Teil der Reaktion [(10) → (13)] unter



[1] C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953, S. 306ff.; siehe auch R. A. Sneed u. J. W. Larsen, J. Amer. Chem. Soc. 91, 362 (1969), und dort zit. Lit.

[2] a) G. A. Olah u. R. H. Schlosberg, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2726 (1968); b) G. A. Olah, G. Klopman u. R. H. Schlosberg, ibid. 91, 5129 (1969).

[3] R. J. Gillespie, J. Chem. Soc. 1952, 1002.

[4] S. Winstein, D. Darwish u. N. Holness, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2915 (1956).

[5] E. L. Eliel u. R. S. Ro, Tetrahedron 2, 353 (1958).

[6] F. G. Bordwell, Accounts Chem. Res. 3, 281 (1970).

[7] N. L. Allinger, J. C. Tai u. F. T. Wu, J. Amer. Chem. Soc. 92, 579 (1970).

[8] J. J. C. Mulder u. J. S. Wright, Chem. Phys. Lett. 5, 445 (1970).

[9] a) G. Berthier, D. J. David u. A. Veillard, Theoret. Chim. Acta 14, 329 (1969); b) J. P. Lowe, J. Amer. Chem. Soc. 93, 301 (1971).

[10] W. Th. A. M. van der Lugt u. P. Ros, Chem. Phys. Lett. 4, 389 (1969).

[11] C. A. Bunton: Nucleophilic Substitutions at a Saturated Carbon Atom. Elsevier, Amsterdam 1963.

[12] J. March: Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms and Structures. McGraw-Hill, New York 1968.

[13] D. H. Daniel u. R. M. Dieters, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2607 (1966).

[14] a) F. Effenberger, W. D. Stohrer u. A. Steinbach, Angew. Chem. 81, 261 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 280 (1969); b) F. Effenberger u. O. Gerlach, Tetrahedron Lett. 1970, 1669.

[15] a) I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel u. P. Gillespie, Angew. Chem. 82, 741 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 703 (1970); b) I. Ugi, F. Ramirez, D. Marquarding, H. Klusacek u. P. Gillespie, Accounts Chem. Res., im Druck; c) P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez u. I. Ugi, Angew. Chem., im Druck; d) P. Gillespie, D. Marquarding, F. Ramirez u. I. Ugi, Angew. Chem., im Druck.

[16] K. B. Wiberg, J. Amer. Chem. Soc. 90, 59 (1968).

[17] a) J. A. Pople, D. P. Santry u. G. A. Segal, J. Chem. Phys. 43, 5129 (1965); b) J. A. Pople u. G. A. Segal, ibid. 43, 5136 (1965); c) ibid. 44, 3289 (1966).

[18] L. Tenud, S. Farooq, J. Seibl u. A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta 53, 2059 (1970).

Retention verläuft; die unter Inversion stattfindende Umsetzung, welche eine „normale“ S_N2-Reaktion vortäuscht, wird in untergeordnetem Maße ablaufen, da einfache TR- und BPR-Prozesse im allgemeinen niedrigere Barrieren haben als multiple TR-Prozesse^[15c]. Die Retention wird besonders stark begünstigt, wenn X eine apikale und Y eine äquatoriale Plazierung am trigonal-bipyramidalen Gerüst bevorzugt.

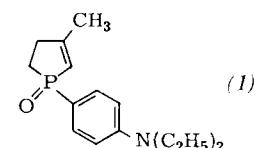
Die Beschleunigung von S_N2-Prozessen durch Substituenten wie CN, RCO und möglicherweise auch RO ist wohl auf eine Stabilisierung der trigonal-bipyramidalen Zwischenstufe oder des zugehörigen Übergangszustandes zurückzuführen [$k(S_N2) = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2) \approx k_1$, falls $k_2 \gg k_{-1}$, s. Schema 1].

Eingegangen am 9. März 1971 [Z 416]

Ein optisch aktives Phospholen-oxid

Von G. Ostrogovich und F. Kerek^[*]

Es ist uns gelungen, die linksdrehende Form des 3-Methyl-1-(*p*-diäthylaminophenyl)-2-phospholen-1-oxids (1) über ihr Salz mit der (+)-9-Campher-sulfonsäure zu erhalten. Unseres Wissens ist dies die erste Racematspaltung einer chiralen phosphacyclischen Verbindung^[1].



Nach dem Mischen der Lösungen von 16.5 mmol (1)^[2, 3] in 10 ml CH₂Cl₂ sowie von 16.2 mmol im Vakuum über P₂O₅ getrockneter (+)-9-Campher-sulfonsäure in 160 ml CH₂Cl₂ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der zurückgebliebene Sirup wurde in 75 ml siedendem Benzol gelöst und die heiße Lösung mit 3–4 ml n-Heptan leicht getrübt. Durch sehr langsames und vorsichtiges Abkühlen konnten ca. 4.1 g des Campher-sulfonates von (1) erhalten werden.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol mit wenig n-Heptan waren Drehwert und Schmelzpunkt konstant

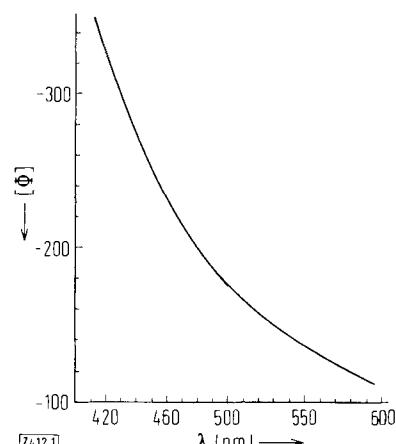


Abb. 1. ORD-Spektrum von (-)-3-Methyl-1-(*p*-diäthylaminophenyl)-2-phospholen-1-oxid (1) in wasserfreiem Äthanol [7].

[*] Prof. Dr. G. Ostrogovich und Dipl.-Chem. F. Kerek
Organisch-Chemisches Laboratorium des Polytechnischen
Instituts
Timișoara (Rumänien)

($[\alpha]_D^{20} = -40.3^\circ$ (Benzol); $F_p = 103\text{--}104^\circ\text{C}$). Die unterschiedlichen UV-Spektren (in Cyclohexan) der Verbindung (1) ($\lambda_{\max} = 277\text{ nm}$; $\log \varepsilon = 4.45$) und des Salzes ($\lambda_{\max} = 281\text{ nm}$; $\log \varepsilon = 3.03$) zeigen, daß ein Ammonium- (und kein Phosphonium-Salz vorliegt).

Das mit verdünnter KOH freigesetzte (–)-Enantiomere von (1) wurde mit CHCl₃ extrahiert und nach Entfernung des Lösungsmittels zweimal aus n-Heptan umkristallisiert ($[\alpha]_D^{20} = -69.4^\circ$ (0.6 mol/l in Benzol). Die ORD-Kurve ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

Die konstitutionelle Ähnlichkeit von (–)-(1) und racemischem (1) wurde durch IR-, UV-[⁵, ⁶] und NMR-Spektren [⁴, ⁶] [τ = 5.88 ppm (Vinyl-H), J_{PH} = 25 Hz] sowie durch Elementaranalyse [²] nachgewiesen.

Eingegangen am 23. März 1971 [Z 412]

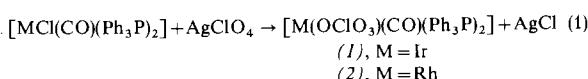
- [1] M. J. Gallagher u. I. D. Jenkins in E. L. Eliel u. N. L. Allinger: Topics in Stereochemistry. Wiley, New York 1968, Bd. 3, S. 1.
 - [2] G. Ostrogovich, F. Kerek, A. Buzas u. N. Doca, Tetrahedron 25, 1875 (1969).
 - [3] L. Quin et al. [4] zeigten, daß die von uns [2] beschriebenen Verbindungen 2-Phospholene sind.
 - [4] L. D. Quin u. T. P. Barket, Chem. Commun. 1967, 914; L. D. Quin, J. P. Gratz u. B. Barket, J. Org. Chem. 33, 1034 (1968).
 - [5] V. Hasserodt, K. Hunger u. F. Korte, Tetrahedron 19, 1563 (1963); H. Weitkamp u. F. Korte, Z. Anal. Chem. 204, 245 (1964).
 - [6] G. Ostrogovich u. F. Kerek, unveröffentlicht.
 - [7] Für die ORD-Messungen danken wir Herrn Prof. K. Schlögl, Wien.

Kovalente Perchlorato-Komplexe von Iridium(1), Rhodium(1) und Kobalt(1)^[**]

Von J. Peone jr. und L. Vaska^[*]

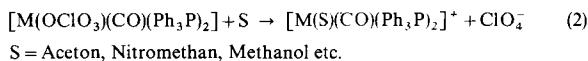
Perchlorato-M^I(d⁸)-Komplexe von Übergangsmetallen waren bisher nicht bekannt. Wir berichten im folgenden über die Synthese und einige Eigenschaften von *trans*-Perchlorato-carbonyl-bis(triphenylphosphan)-iridium(I) (1) und -rhodium(I) (2) sowie Perchlorato-dicarbonyl-bis(triphenylphosphan)kobalt(I) (3). Diese neuartigen Verbindungen sind nicht nur wegen ihrer kovalenten Metall-

(1) und (2) entstehen bei der Umsetzung gesättigter Lösungen der entsprechenden Chloro-Verbindungen von Iridium(I)^[2] bzw. Rhodium(I) in Benzol mit Silberperchlorat im Molverhältnis 1:1 unter Stickstoff bei 25°C.



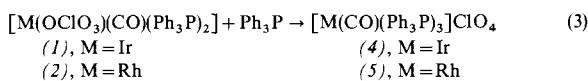
Das Reaktionsgemisch wird unter Ausschluß von Licht 15 min gerührt. Nach Entfernen des Silberchlorids durch Filtration bewirkt Zugabe von Hexan die Kristallisation der Perchlorato-Verbindung; Ausbeute 80–95%^[3]. Die gelben Kristalle von (1) sind empfindlich gegenüber Sauerstoff und nur unter Stickstoff oder im Vakuum haltbar, die Kristalle von (2) hingegen sind an der Luft beständig. Sie wurden durch Elementaranalyse und anhand von IR-Spektren sowie Leitfähigkeitsmessungen identifiziert (Tabelle).

Die Komplexe (1) und (2) sind mit den bekannten Verbindungen vom Typ $[\text{MA}(\text{CO})\text{L}_2]$ (A = einwertiger anionischer Ligand, L = einzähniger neutraler Ligand; z.B. $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2]$)^[2, 4-7] in den meisten ihrer physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich, ihr chemisches Verhalten ist jedoch beträchtlich vielseitiger [vgl. Gl. (2) und (3)]^[1, 7]. Sie lösen sich nicht in Wasser oder Hexan, wohl aber in polaren organischen Lösungsmitteln unter vollständiger Ionisation



wie aus den Leitfähigkeitsdaten (Λ_M ; Tabelle) hervorgeht.

Triphenylphosphoran reagiert mit benzolischen Lösungen von (1) oder (2) zu den schwerlöslichen, orangefarbenen bzw. gelben Carbonyl-tris(triphenylphosphoran)metall(I)-perchloraten (4) bzw. (5).



Elementaranalyse, Löslichkeitsverhalten (unlöslich in unpolaren, löslich in polaren Solventien) und andere Eigenchaften (Tabelle) weisen (4) und (5) als Salze tetragonaler d⁸-Kationenkomplexe aus (vgl. [8]).

Tabelle. Eigenschaften der Komplexe (1) bis (5).

Komplex [a]	$\Lambda_M(\Omega^{-1})$ in CH_3OH [b]	IR in CHCl_3 (cm^{-1}) $\nu(\text{CO})$ [c]	IR in Nujol, $\text{OCIO}_3(\text{C}_3)_-$ und $\text{ClO}_4(\text{T}_d)$ -Absorptionen [d]
(1) $[\text{Ir}(\text{OCIO}_3)(\text{CO})\text{L}_2]$	110	1990	1160 (m) 1130 (st) 1050 (mst) 920 (s) 620 (mst)
(2) $[\text{Rh}(\text{OCIO}_3)(\text{CO})\text{L}_2]$	100	2000	1160 (m) 1130 (st) 1070 (mst) 920 (s) 620 (mst)
(3) $[\text{Co}(\text{OCIO}_3)(\text{CO}_2)\text{L}_2]$		1950, 2000	1160 (m) 1125 (st) 1080 (mst) 928 (ms) 623 (mst)
(4) $[\text{Ir}(\text{CO})\text{L}_3]\text{ClO}_4$	120	2020	1100 (sst, br) [e] 620 (mst)
(5) $[\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_3]\text{ClO}_4$	105	2030	1100 (sst, br) [e] 620 (mst)

[a] L = (C₆H₅)₃P.

[b] 10^{-4} bis 10^{-5} M Lösungen der Komplexe. Zum Vergleich: die molare Leitfähigkeit (Λ_M) eines 1:1-Elektrolyten ($[(C_2H_5)_4N][PF_6]$) in CH_3OH beträgt $110 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$. In Aceton und in Nitromethan sind die Komplexe ebenfalls praktisch vollständig ionisiert. In Chlorbenzol beträgt Λ_M für (1) bzw. (4) 0,7 bzw. $5,2 \Omega^{-1}$.

[c] Spektrum von (3) in Nujol aufgenommen. Alle Banden sehr stark. Zum Vergleich: $\nu(\text{CO})$ von $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ in CHCl_3 beträgt 1967 cm^{-1} .

[d] Vollständige Analyse der Spektren und Zuordnung der Banden siehe [7]; vgl. auch [9].

[e] Breite Bande mit Zentrum bei 1100 cm^{-1} , die mit einer nahegelegenen (C_6H_5)₂P-Bande überlappt.

OClO₃-Bindung von Interesse, sondern auch aufgrund ihrer vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten zur Darstellung weiterer Komplexe [vgl. z. B. Gl. (3)]^[1].

Der wichtigste Beweis für die koordinative Bindung der OCIO_3 -Liganden in den Kristallen von (1), (2) und (3) lässt sich den IR-Spektren entnehmen (Tabelle). In Analogie zu den Spektren verwandter Komplexe^[9] enthalten diese Verbindungen eine OCIO_3 -Gruppe mit C_{3v} -Symmetrie, (4) und (5) hingegen eine unkoordinierte $\text{ClO}_4(\text{T}_d)$ -Einheit. Wie die Elektronenspektren in Benzol zeigen, liegen (1) und (2) auch in Lösungen mit unpolaren

[*] Prof. Dr. L. Vaska und Dr. J. Peone jr.
Department of Chemistry, Clarkson College of Technology
Potsdam, New York 13676 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health und der Environmental Protection Agency unterstützt.