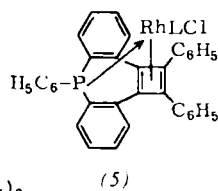
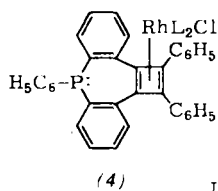
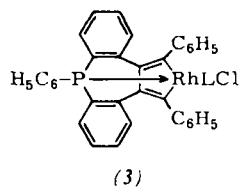
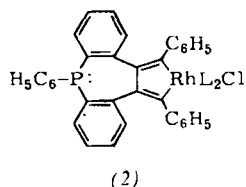


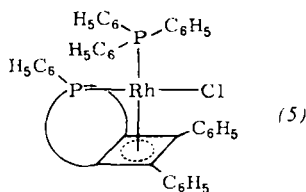
o,o'-Bis(phenyläthynyl)-triphenylphosphan (1) läßt sich darstellen, indem man unter N₂ zu *o*-Lithio-tolan^[1] in siedendem wasserfreiem Äther Dichlor(phenyl)phosphan tropft [42 % Ausb., Fp = 150–151 °C (Xylol); IR (KBr): ν(C≡C) 2210 cm⁻¹ (schwach); FT-¹³C{¹H}-NMR (in ¹²CDCl₃), TMS intern, δ = 96.3 ppm, d, J_{CP} = 5 Hz; δ = 88.7 ppm, d, J_{CP} = 7 Hz (—C≡C—); FT-³¹P{¹H}-NMR (in CHCl₃), H₃PO₄ extern, δ = +11.9 ppm; MS = 462].



L = P(C₆H₅)₃

Erhitzt man äquimolare Mengen (1) und RhL₃Cl in Benzol unter N₂ 15 min am Rückfluß, so fällt nahezu quantitativ ein feinkristalliner, schwarzvioletter Komplex aus (Zers.-Punkt 211 °C), der unter N₂ bei Raumtemperatur unbeschränkt haltbar ist. Im Filtrat lassen sich zwei Triphenylphosphan-Gruppen nachweisen. Dampfdruckosmometrische Molekulargewichtsbestimmungen und Elementaranalyse ergeben die Summenformel C₅₂H₃₈P₂RhCl·C₆H₆. Im IR-Spektrum können weder Schwingungen von freien noch von komplexierten C≡C-Gruppierungen aufgefunden werden.

Somit kommt nur die Cyclobutadien-Struktur (5) in Frage. Modellbetrachtungen zeigen, daß bei einem Rh—P-Abstand von ca. 2.3 Å das Übergangsmetall-Atom etwa über der Mitte des Cyclobutadien-Rings liegt.



Das FT-³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von (1,2,7-Triphenyl-7H-dibenzo[*b,f*]-η-cyclobuta[*d*]phosphepin)(triphenylphosphan)rhodium(1)-chlorid (5) [in CH₂Cl₂ (N₂); 0.1 M H₃PO₄ in D₂O, extern; 36.43 MHz] weist ein ABX-System auf. Das Fehlen eines Signals bei höherem Feld (δ > 0) macht deutlich, daß das Phosphepin-P-Atom koordinativ an Rh gebunden ist. Die δ₁- und δ₂-Werte bei -32.3 und -45.3 ppm sprechen für einen Rh^I-Komplex (zum Vergleich: RhL₃Cl, δ = -31.5 und -48.0 ppm; Rh^{III}L₃Cl₃, δ = +0.5 und -15.1 ppm^[2]). Rh^{III}-Komplexe mit Rhodacyclopentadien-Struktur analog (2) haben δ-Werte zwischen -22 und -27 ppm^[3].

Die nicht äquivalenten Atome P¹ und P² koppeln mit ¹⁰³Rh (J_{RhP1} = 158 Hz, J_{RhP2} = 173 Hz). Für Rh^{III}-Komplexe findet man dagegen Kopplungskonstanten von 84–115 Hz^[2] und 120 Hz (Rhodacyclopentadien-Komplexe)^[3].

Die Kopplungskonstante ²J_{P1P2} = 36 Hz ist mit den Werten für Rh^I-Komplexe (36–38 Hz) vergleichbar (Werte für Rh^{III}-Komplexe bei ca. 23 Hz)^[2]. Die Zuordnung der δ- und J_{RhP}-Werte zu P¹ und P² ergibt sich aus der Tatsache, daß die Signale der P-Atome *trans* zu Cl generell bei tieferem Feld liegen als die der P-Atome *cis* zu Cl und daß die Kopplungskonstante J_{RhP} des P-Atoms *trans* zu Cl größer ist als die des P-Atoms *cis* zu Cl^[2] (vgl. dazu den „*trans*-Effekt“ bei Pt-PR₃-Komplexen^[4]). Die *cis*-Stellung der beiden P-Atome in (5) wird auch dadurch bewiesen, daß nicht äquivalente, *trans*-ständige Phosphan-Liganden ²J_{PP}-Werte von 300–500 Hz zeigen.

Eingegangen am 23. Oktober 1974 [Z 130]
in veränderter Form am 19. November 1974

CAS-Registry-Nummern:

(1): 54100-67-3 / (5): 54100-68-4 / Rh(P(C₆H₅)₃)₂Cl: 14694-95-2 / *o*-Lithio-tolan: 42168-23-0 / Dichlor(phenyl)phosphan: 644-97-3.

[1] J. E. Mulvaney u. L. J. Carr, *J. Org. Chem.* 33, 3286 (1968); E. Müller u. G. Zoumstas, *Chem.-Ztg.* 98, 41 (1974).

[2] T. H. Brown u. P. J. Green, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 2359 (1970).

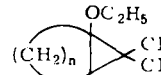
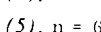
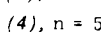
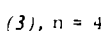
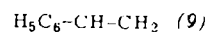
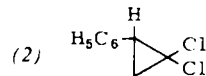
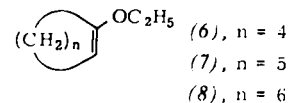
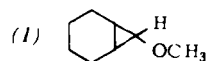
[3] W. Winter, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.

[4] A. Pidcock, R. E. Richards u. L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A* 1966, 1707.

Anodische Oxidation von Cyclopropan-Derivaten^{[1][**]}

Von Meinolf Klehr und Hans J. Schäfer^[*]

Die Reaktivität des dreigliedrigen Ringes gegenüber Elektrophilen, Radikalen und Oxidantien ähnelt der der Doppelbindung^[2]. Es erschien präparativ lohnend und mechanistisch aufschlußreich zu prüfen, inwieweit sich die Befunde der anodischen Oxidation von Olefinen^[3] auf Cyclopropan-Derivate übertragen lassen. Nach Shono^[4] ist anodisch die 1,3-Addition von Nucleophilen unter Ringöffnung zu erwarten. Die Cyclopropan-Derivate (1)–(5) werden nur wenig anodisch oxidiert als vergleichbar substituierte Olefine (Tabelle 1).



Die anodische Oxidation von (1)–(5) ergibt die in Tabelle 2 aufgeführten Produkte.

[*] Dipl.-Chem. M. Klehr und Prof. Dr. H. J. Schäfer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orleans-Ring 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Tabelle 1. Voltammetrische Potentialmaxima der Cyclopropan-Derivate (1)–(5) und der vergleichbaren Olefine (6)–(9).

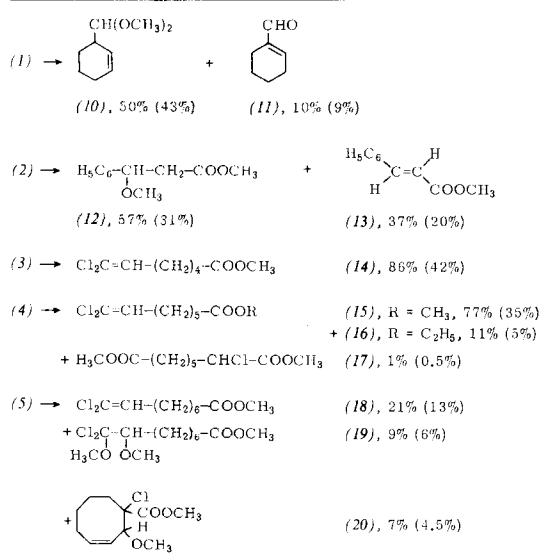
Cyclopropanderivat	E _p [V] [a]	Olefin	E _p [V] [a]
7-Methoxynorcaran (1)	+1.64	(6)	+1.28 [b]
1-Phenyl-2,2-dichlorcyclopropan (2)	+1.83	(9)	+1.70 [c]
1-Äthoxy-7,7-dichlor-norcaran (3)	+1.65	(6)	+1.28 [b]
1-Äthoxy-8,8-dichlorbicyclo[5.1.0]octan (4)	+1.65	(7)	+1.28
1-Äthoxy-9,9-dichlorbicyclo[6.1.0]nonan (5)	+1.65	(8)	+1.30 [c]

[a] 10⁻³ mol/l in 0.5 M methanolischer Natriumperchloratlösung (Fußpotential: +1.9 V gegen Ag/AgCl) an glasartigem Kohlenstoff gegen Ag/AgCl, Durchfahrgeschwindigkeit: 20 mV/s.

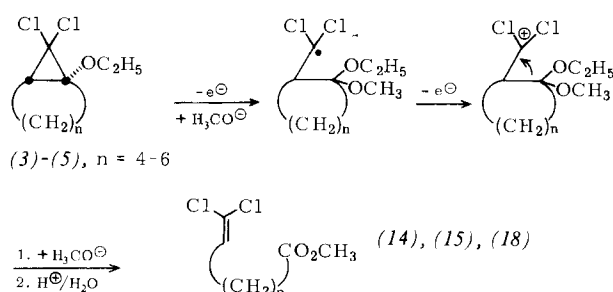
[b] D. Koch, H. Schäfer u. E. Steckhan, Chem. Ber. 107, 3640 (1974), dort Tabelle 1.

[c] E. Steckhan, Dissertation, Universität Göttingen 1971.

Tabelle 2. Oxidationsprodukte der Cyclopropan-Derivate (1)–(5). Unter oder neben den Produkten sind die Materialausbeuten bezogen auf die umgesetzte Ausgangsverbindung sowie (in Klammern) die Ausbeuten bezogen auf den Stromverbrauch angegeben.



Die Reaktion dürfte über die Radikalkationen von (1)–(5) verlaufen, da kontrolliert beim Oxidationspotential der Cyclopropane elektrolysiert wurde. Aus den Radikalkationen können durch C–C-Spaltung unter Ringöffnung und anschließen-



de Solvolyse, Deprotonierung und Folgeoxidation ungesättigte Acetale oder Ester entstehen. Bemerkenswert ist die Umwandlung der Bicyclen (3), (4) und (5) in die acyclischen ungesättigten Ester (14), (15) und (18), denkbar durch eine Fragmentierung.

7,7-Dichlor-6-heptensäure-methylester (14)

19.8 g (ca. 0.1 mol) (3) wurden in einer getrennten Zelle (Diaphragma: Kationaustauscherfolie Amfion C-100) bei +1.6 V (gegen Ag/AgCl) und einer Stromdichte von 25 mA/cm² an einer glasartigen Kohlenstoffanode in Methanol: Lutidin (10:1) mit 0.5 N NaClO₄ als Anolyt bis zum Verbrauch von 0.1 F elektrolysiert. Die Destillation des Rohproduktes bei 55–56.5°C/0.05 Torr ergab 2 g (14) (n_D²⁰ = 1.4711) (gaschromatographisch: 86% Materialausbeute, bezogen auf umgesetztes (3), SE 30-Säule: 120–180°C, Standard: n-C₁₃H₂₈).

Eingegangen am 15. November 1974 [Z 141]

[1] Anodische Oxidation organischer Verbindungen, 14. Mitteilung. – 13. Mitteilung: D. Koch, H. Schäfer u. E. Steckhan, Chem. Ber. 107, 3640 (1974).

[2] D. Wendisch in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1971. Bd. 4/3, S. 575ff.; M. Charton in J. Zabicky: The Chemistry of Alkenes. Interscience, New York 1970, Bd. 2, S. 512; R. J. Oullete in W. S. Trahanovsky: Oxidation in Organic Chemistry. Academic Press, New York 1973, Part B, S. 158.

[3] H. Schäfer u. E. Steckhan, Angew. Chem. 81, 532 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 518 (1969); H. Schäfer, Chem.-Ing.-Tech. 42, 164 (1970); B. Belleau u. Y. K. Au-Young, Can. J. Chem. 47, 2117 (1969); T. Shono u. A. Ikeda, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7892 (1972); T. Shono, Y. Matsumura u. Y. Nakagawa, J. Org. Chem. 39, 3532 (1974); L. Eberson u. H. Schäfer, Fortschr. Chem. Forsch. 21, 1 (1971), speziell S. 85, 108; N. L. Weinberg u. H. R. Weinberg, Chem. Rev. 68, 449 (1968), speziell S. 469; D. Koch, H. Schäfer u. E. Steckhan, Chem. Ber. 107, 3640 (1974); J. M. Fritsch, H. Weingarten u. J. D. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4038 (1970); E. Steckhan u. H. Schäfer, Angew. Chem. 86, 480 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 472 (1974).

[4] T. Shono, Y. Matsumura u. Y. Nakagawa, J. Org. Chem. 36, 1771 (1971).

Tetraasteran, Pentacyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}.0^{5,10}]-dodecan^{[1][**]}

Von Hans-Martin Hutmacher, Hans-Günter Fritz und Hans Musso^[*]

Die Käfigdimere aus Dimethyl-*p*-benzochinonen, z. B. (1)^[2], lassen sich durch Wolff-Kishner-Reduktion in Tetramethyl-tetraasterane, z. B. (2), umwandeln^[3,4]. Wir berichten hier über die Synthese des 1965 konzipierten Grundgerüsts (7)^[3]; alle früheren Versuche sind fehlgeschlagen^[4,5].

Aus 3,6-Dihydrophthalsäureanhydrid (3) ist durch Belichten in Dioxan das schwer lösliche käfig-dimere Anhydrid (4) in 9–10% Ausbeute neben anderen Produkten zugänglich^[6]. Der Abbau der aus (4) in 86% Ausbeute erhaltenen Tetracarbonsäure (5) auf verschiedenen Wegen bereitete zunächst Schwierigkeiten; schließlich ergab die wiederholte Anwendung von Blei-tetraacetat und *N*-Chlorsuccinimid in Dimethylformamid/Eisessig (5:1) nach Grob^[7] ca. 20% Tetrachlor-tetraasteran (1,2,5,10-Tetrachlor-pentacyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}.0^{5,10}]-dodecan) (6), das mit Natrium in siedendem Alkohol in 74% Ausbeute zu Tetraasteran (7) reduziert wurde. Die Konstitution von (6) und (7) geht eindeutig aus den Spektren hervor (Tabelle 1).

Wie erwartet ist (7) thermisch recht beständig. Es wird bei 500°C im Vakuum nach 1 h unverändert zurückerhalten und beginnt bei 530°C in drei Hauptprodukte zu zerfallen, die z. Zt. aufgeklärt werden. Die Nachbarschaft der Substituenten

[*] Dr. H.-M. Hutmacher, Dr. H.-G. Fritz und Prof. Dr. H. Musso
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Dr. U. I. Záhorszky und Frl. I. Gerhardt danken wir für die Aufnahme zahlreicher Spektren.