

In Übereinstimmung damit zeigt die Röntgen-Strukturanalyse von (4) (Abb. 1)^[5], daß das Phosphoratom mit seinen drei Substituentenatomen (Mn, Mn und C_{phenyl}) in einer Ebene liegt und daß die Mn—P-Abstände ungewöhnlich kurz sind. Sie betragen 218.4 ± 0.2 pm, während man in Mangan-Phosphan-Komplexen Mn—P-Bindungslängen im Bereich von 226 bis 240 pm beobachtet^[6].

Der Phosphiniden-Komplex (4) ist somit die erste Verbindung, in der Phosphor(I) trigonal planar koordiniert ist und durch Metall-d π -Phosphor-p π -Bindungen stabilisiert wird.

Eingegangen am 13. Juni 1975 [Z 282]

CAS-Registry-Nummern:

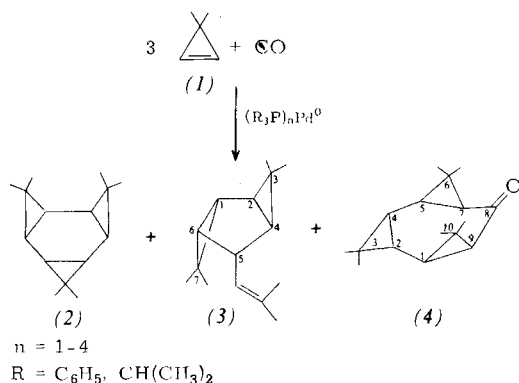
(2): 55758-70-8 / (3): 55758-71-9 / (4): 56348-60-8.

- [1] G. Huttner u. H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87, 454 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 433 (1975).
- [2] A. Ecker u. U. Schmidt, Chem. Ber. 106, 1453 (1973); und dort zit. Lit.
- [3] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank u. H. Lorenz, Angew. Chem. 87, 597 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 572 (1975).
- [4] G. Huttner, J. von Seyerl, M. Marsili u. H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87, 455 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 434 (1975).
- [5] R=0.05; Meßdaten: Syntex-P2₁; Lösung: Syntex-XTL.
- [6] W. K. Dean, G. L. Simon, P. M. Treichel u. L. F. Dohl, J. Organometal. Chem. 50, 193 (1973); und dort zit. Lit.

Hexamethyl-tris- σ -homotropen aus 3,3-Dimethylcyclopropen und Kohlenmonoxid

Von Paul Binger und Ulf Schuchardt^[*]

3,3-Dimethylcyclopropen (1) läßt sich an phosphanmodifizierten Palladium(0)-Katalysatoren quantitativ in Hexamethyl-tris- σ -homobenzol (2) umwandeln^[1, 2]. An den gleichen Katalysatoren kann man aus (1) und Kohlenmonoxid Hexamethyl-tris- σ -homotropen (4)^[3] in bis zu 90% Ausbeute darstellen. Die Homooligomerisate von (1), die Verbindungen (2) und (3)^[4], treten dabei als einzige weitere Produkte auf.



Die Ausbeute an (4) ist von der CO-Konzentration sowie von der Temperatur und der Reaktionszeit abhängig (vgl. Tabelle 1). Hohe CO-Konzentration und tiefe Temperaturen begünstigen die Bildung von (4).

Die zu (4) führende Mischoligomerisation ist nach unserem Wissen die erste glatt verlaufende, durch Übergangsmetallverbindungen katalysierte Synthese eines cyclischen Ketons aus Alken und CO.

Die Bildung des Tricycloheptan-Derivats (3) aus (1) ist wahrscheinlich auf einen durch CO-Liganden modifizierten

Pd-Katalysator zurückzuführen, an dem (1) zum 2,2-Dimethylvinylcarben umgelagert wird (vgl. ^[5]).

Die Identifizierung von (3) und (4) gelang durch spektroskopische Daten (IR, MS, ¹H-NMR). Das ¹H-NMR-Spektrum

Tabelle 1. Abhängigkeit der Ausbeute an (4) von der CO-Konzentration und den Reaktionsbedingungen. Es wurden jeweils 8 g (0.12 mol) (1) umgesetzt.

Katalysator	CO-Druck [atm]	T [°C]	t [h]	(2)	Ausb. [%] (3)	(4)
A [a]	1	30	3	75	5	20
B [b]	70	30	20	7	4	89
B [b]	70	60	3	63	20	17

[a] 1 mmol Pd(acac)₂/1 mmol P[CH(CH₃)₂]₃/2 mmol (C₂H₅)₂AlOC₂H₅ in 40 ml Diäthyläther.

[b] 0.15 mmol [(C₆H₅)₃P]₄Pd in 20 ml Benzol.

von (4) beweist dessen *syn,anti,syn*-Struktur [τ =8.68 (d, 7-H, 9-H; J=9.5 Hz), 9.59 (d, 1-H, 5-H; J=10 Hz), 9.66 ppm (s, 2-H, 4-H; J_{4,5} und J_{1,2} ≈ 0)].

Arbeitsvorschrift:

In einem 60-ml-V4A-Stahlautoklaven werden bei -78°C 0.2 g (0.17 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und 8 g (0.12 mol) (1) in 20 ml Benzol gelöst und 71 atm CO aufgepreßt. Man schüttelt den Autoklaven 20 h bei 30°C. Nach Abblasen von 3.5 Nl überschüssigem CO enthält der Autoklav 23.4 g gelbe Lösung. Fraktionierende Destillation ergibt nach Benzol 0.6 g vom K_p=55–60°C/0.1 Torr der Zusammensetzung (GC): 10.1% Benzol; 25.5% (3); 56.8% (2); 2.6% (4) und restliche 5.1% (2 Peaks). Aus dem Rückstand erhält man durch Sublimation bei 100°C (Badtemperatur)/0.1 Torr 4.3 g 97.6proz. (GC) farbloses (4) [Rest (GC): 0.2% (3) und 2% (2)] und bei 120°C 2.5 g reines (GC) (4) vom F_p=98°C. Gesamtausbeute an (4): 6.7 g (89%).

Eingegangen am 4. Juli 1975 [Z 283]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 3907-06-0 / (2): 56390-01-3 / (3): 56348-21-1 / (4): 56348-22-2 / [(C₆H₅)₃P]₄Pd: 14221-01-3.

- [1] P. Binger, G. Schroth u. J. McMeeking, Angew. Chem. 86, 518 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 465 (1974).
- [2] P. Binger u. U. Schuchardt, unveröffentlicht.
- [3] Systematischer Name: 3,3,6,6,10,10-Hexamethyl-*syn,anti,syn*-tetracyclo[7.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-8-on.
- [4] 3,3,7,7-Tetramethyl-5-(2-methyl-1-propenyl)-*trans*-tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan.
- [5] P. Binger u. J. McMeeking, Angew. Chem. 86, 518 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 466 (1974).

Racematspaltung optisch stabiler substituierter Butadiene^[**]

Von Manfred Rösner und Gert Köbrich †^[*]

In vorangegangenen Arbeiten wurde die Chiralität nichtplanarer Butadiene als Konzept vorgestellt^[1]. Im Gegensatz zu atropisomeren Biphenylen (1) und Styrol-Derivaten (2) waren optisch stabile Enantiomere bei offenkettigen, chiralen Butadienen (3) bisher nicht bekannt.

[*] Dr. M. Rösner und Prof. Dr. G. Köbrich †
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
3 Hannover, Schneiderberg 1 B

[**] Teil der Dissertation M. Rösner, Technische Universität Hannover 1975. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Chirale Butadiene, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: [3].

[*] Dr. P. Binger und Dr. U. Schuchardt
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1