

(C10=C11=C12=C7) und darüber hinaus durch das Carben-Kohlenstoff-Atom (C13) wird der für carben-überbrückte Fe—Fe-Bindungen typische Abstand (2.63 Å)^[9] nicht zusätzlich vergrößert. Die Fe—C_{Carben}-Abstände sind ungleich [1.977 (3), 2.064 (3) Å], liegen jedoch im zu erwartenden Bereich^[10]. C_{Carben} besetzt eine apikale Position am trigonal-pyramidalen Fe₂, jedoch eine Position in der trigonalen Ebene des gleichartigen Fe₁. Analoges gilt für den π -gebundenen Teil des Moleküls. Hierdurch ergeben sich unterschiedliche Bindungsverhältnisse (Fe₁—C10—C11 und Fe₂—C7—C12) im π -gebundenen 1,3-Dien-System. Auch die unterschiedlichen Fe—C_{Carben}-Abstände sind verständlich. Letztlich ermöglichen sie eine verdrillte Anordnung der beiden $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen.

Eingegangen am 4. Juni 1976 [Z 493a]

CAS-Registry-Nummern:

Fe(CO)₅: 13463-40-6 / (2): 6006-21-9 / (3): 60064-64-4 / (4): 60064-65-5 / (6): 60064-66-6 / (7): 60064-67-7.

[1] Reaktionen gespannter CC-Einfachbindungen mit Übergangsmetallen, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 13. Mitteilung: *R. Aumann, Chem. Ber.* **109**, 168 (1976).

[2] *C. P. Casey u. T. J. Burkhardt, J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7809 (1974); *R. H. Grubbs, P. L. Burk u. D. D. Carr, ibid.* **97**, 3265 (1975); *T. J. Katz u. J. McGinnis, ibid.* **97**, 1593 (1975); *M. T. Mocella, M. A. Busch u. E. L. Muettteries, ibid.* **98**, 1284 (1976); vgl. *N. Calderon, E. A. Ofstead u. W. A. Judy, Angew. Chem.* **88**, 433 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 401 (1976).

[3] *P. R. Story, J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3347 (1961).

[4] *R. Aumann, Chem. Ber.* **108**, 1974 (1975).

[5] *R. Aumann u. H. Wörmann, Chem. Ber., im Druck.*

[6] *W. G. Dauben u. A. J. Kielbana, Jr., J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3669 (1972); *P. G. Gassman u. T. J. Atkins, ibid.* **93**, 4597 (1971); *M. Sakai u. S. Masamune, ibid.* **93**, 4610 (1971).

[7] *B. Cetinkaya, M. F. Lappert u. K. Turner, J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 851; *R. B. Schrock, J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6797 (1974).

[8] Zur Meß- und Rechenmethodik siehe: *D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts u. Y.-H. Tsay, Chem. Ber.* **107**, 3706 (1974). Eine Liste der Parameter und Strukturamplituden ist auf Wunsch von den Autoren (C. K.) erhältlich.

[9] *O. S. Mills u. A. D. Redhouse, J. Chem. Soc. A* **1968**, 1282.

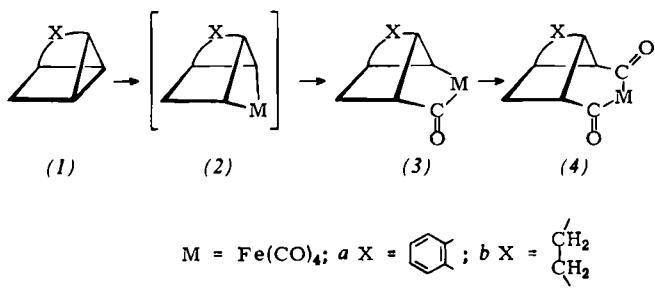
[10] *G. Huttner u. W. Görtzke, Chem. Ber.* **105**, 2714 (1972); *Y. Yamamoto, K. Aoki u. H. Yamazaki, J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2647 (1974).

Oxidative Addition der mittleren Bindung eines Bicyclo-pentansystems an Eisen^[1]

Von *Rudolf Aumann und Heinz Averbeck* [•]

Als gemeinsamer Primärschritt bei übergangsmetall-katalysierten Isomerisierungen^[2] oder Cycloadditionen von Bicyclo[2.1.0]pentanen an Olefine^[3] wird ein *exo*-Angriff des Metalls an der Brücke des bicyclischen Systems postuliert^[4]. Uns gelang nun die Isolierung stabiler Eisenkomplexe, die aus einem solchen Angriff hervorgehen.

Die lichtinduzierte Umsetzung der Kohlenwasserstoffe (1a) und (1b) mit Pentacarbonyleisen (20°C, Ether, Hg-Hochdruckbrenner, 20 bzw. 3 h) ergibt die farblosen Tetracarbonylferrapolyacylen (3a) (37 %, $F_p = 115^\circ\text{C}$, IR $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$: 2099, 2040, 2026, 2016 cm^{-1} , $\nu\text{C}=\text{O}$ 1673 cm^{-1}) bzw. (3b) (85 %, $F_p = 96^\circ\text{C}$, IR $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$: 2097, 2037, 2020, 2012 cm^{-1} , $\nu\text{C}=\text{O}$ 1673 cm^{-1}), die mit Kohlenmonoxid glatt zu den Bis(acyl)verbindungen (4a) weiterreagieren (ca. 95 %, langsame Zers. ab 100°C, IR $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$: 2108, 2052, 2050, 2016 cm^{-1} , $\nu\text{C}=\text{O}$ 1634 cm^{-1}) bzw. (4b) (ca. 95 %, langsame Zers. ab 85°C, IR $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$: 2106, 2050, 2047, 2013 cm^{-1} , $\nu\text{C}=\text{O}$ 1633 cm^{-1}).



Das Methanotetrahydronaphthalin-Gerüst von (3a) ließ sich anhand der experimentell bestimmten und durch Computersimulation verfeinerten Protonenkopplungskonstanten ermitteln (Abb. 1). Im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur werden bei Zugabe von Eu(fod)₃ zu einer C₆H₆-Lösung der Verbindung die Resonanzsignale bei $\delta_{TMS} = 2.35, 1.90, 3.23$ am stärksten nach tieferem Feld verschoben.

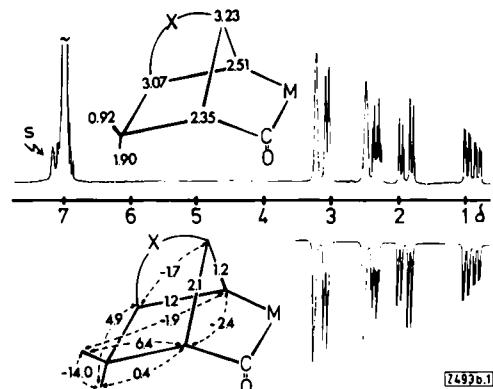


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von (3a) (C_6D_6 , 90 MHz). Oben: experimentelles, unten: computersimuliertes Spektrum unter Verwendung der angegebenen Parameter (δ -Werte, Kopplungskonstanten in Hz). S = Lösungsmittel.

Die Verbindungen (3b), (4a) und (4b) zeigen laut ^1H -NMR-Messungen die gleichen Strukturelemente wie (3a).

Eingegangen am 4. Juni 1976 [Z 493b]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 7213-64-1 / (1b): 279-18-5 / (3a): 60064-56-4 /
(3b): 60064-57-5 / (4a): 60064-58-6 / (4b): 60064-59-7 /
 $\text{Fe}(\text{CO})_5$: 13463-40-6

[1] Reaktionen gespannter C—C-Einfachbindungen mit Übergangsmetallen, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. — 14. Mitteilung: R. Aumann, H. Wörmann u. C. Krüger, Angew. Chem. 88, 640 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 10 (1976).

[2] a) K. B. Wiberg u. K. C. Bishop, *III*, Tetrahedron Lett. 1973, 2727; b) M. A. McKinney u. S. K. Chou, *ibid.* 1974, 1145; c) P. G. Gassman, T. J. Atkins u. T. J. Lumb, J. Am. Chem. Soc. 94, 7757 (1972).

[3] R. Noyori, Y. Kumagai u. H. Takaya, J. Am. Chem. Soc. 96, 634 (1974).

[4] Durch Spaltung dieser Bindung sollte eine Spannungsenergie von ca. 47 kcal/mol frei werden; vgl. R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. v. E. Doering, J. F. Coburn, Jr. u. M. Pomerantz, J. Am. Chem. Soc. 90, 4315 (1968); S. Chang, D. McNally, S. Shary-Therany, M. J. Hickey u. R. H. Boyd, *ibid.* 92, 3109 (1970).

Umweltfreundliche Chlorierung und chlorierende Oxidation von Phenolen^[**]

Von Hans Lübbeke und Peter Boldt^[*]

Bei der Herstellung von Chloranil (4) aus Phenol und Chlor fällt als umweltbelastendes Nebenprodukt Salzsäure

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Aumann und Dipl.-Chem. H. Averbeck
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, 4400 Münster

Angew. Chem. / 88. Jahrg. 1976 / Nr. 19

[*] Dipl.-Chem. H. Lübbecke und Prof. Dr. P. Boldt
 Lehrstuhl B für Organische Chemie der Technischen Universität
 Postfach 3329, 3300 Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

an^[1]. Wie wir fanden, läßt sich (4) aus Phenol oder Hydrochinon mit Wasserstoffperoxid/Salzsäure ohne Bildung von Nebenprodukten (außer Wasser) in 94 bzw. 88 % Ausbeute gewinnen. Geht man von Phenol aus, ist es günstig – ebenso wie beim jetzigen technischen Verfahren^[1] – (3) als Zwischenprodukt zu isolieren. Die Darstellung von (3), dem Gemisch von (1a) und (1b) (ca. 1:1), von (2) und von (4) (aus Hydrochinon) läßt sich mit einem geringen Überschuß an Wasserstoffperoxid durchführen. Das Gleiche gilt für die Umsetzung von α -Naphthol zu (5), (6) und (7). [(6) und (7) sind Zwischenprodukte für die Darstellung von 2-Chlor- bzw. 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon^[2].] (3), (4) und (7) fallen direkt in sehr reiner Form an (Bedingungen siehe Tabelle 1).

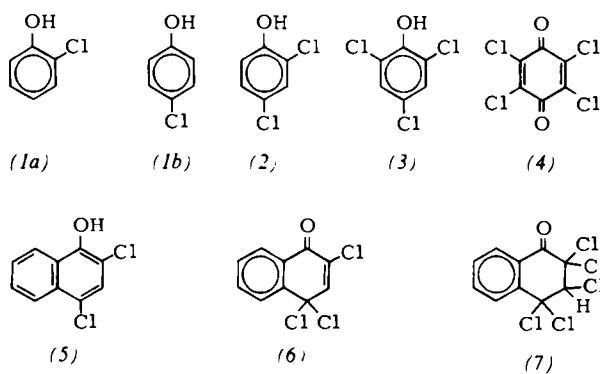


Tabelle 1. Reaktionsbedingungen für die Chlorierung und chlorierende Oxidation von Phenol und α -Naphthol mit konz. HCl und 30proz. H_2O_2 .

Edukt	[mol]	HCl [ml]	H_2O_2 [ml] [mol]	T [°C]	t [h]	$MgCl_2$ [mol]	Produkt	Ausb. [%]
Phenol	0.2	300	20 0.2	0	4	—	(1a) u. (1b)	56 [b]
Phenol	0.2	300	42 0.4	0	4	—	(2)	47 [c]
Phenol	0.1	150	40 0.4	50	4	0.11	(3)	99
Phenol	0.05	75	20 0.2	50	4	—	(3)	83
(3)	0.018	270	40 0.4	100	50	0.27	(4)	96
(3)	0.018	200	70 0.7	100	50	—	(4)	96
Hydrochinon	0.05	400	30 0.3	95	2	0.37	(4)	88
α -Naphthol [a]	0.05	100	10 0.1	0	0.7	—	(5)	70 [d]
α -Naphthol [a]	0.05	100	15 0.15	0	1.5	—	(6)	73 [d]
α -Naphthol [a]	0.05	100	25 0.25	20	4	—	(7)	89 [d]

[a] Lösung in 60 ml Eisessig. [b] Aufarbeitung nach [2], S. 680. [c] Aufarbeitung nach [2], S. 681. [d] Aufarbeitung nach [2], S. 691.

Wie sich bei der Darstellung von (3) und (4) zeigt, läßt sich durch Zusatz von Magnesiumchlorid die Ausbeute erhöhen oder die Wasserstoffperoxid-Menge verringern.

Die Verwendung von Wasserstoffperoxid/Salzsäure bietet gegenüber Chlorgas auch für Laboratoriumssynthesen den Vorteil leichterer Handhabung und Dosierung^[3].

2,4,6-Trichlorphenol (3)

Eine Mischung aus 9.4 g (0.1 mol) Phenol, 10 g (0.11 mol) Magnesiumchlorid und 150 ml konz. Salzsäure versetzte man unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 15 min mit 40 ml (0.4 mol) 30proz. Wasserstoffperoxid und erwärme 4 h auf 50°C. Nach Filtrieren und Trocknen erhielt man 19.4 g (99 %) (3).

Chloranil (4) aus (3)

Man tropfte zu einer Mischung von 3.5 g (18 mmol) (3) und 26 g (0.27 mol) Magnesiumchlorid innerhalb von 15 min 15 ml 30proz. Wasserstoffperoxid, steigerte die Temperatur auf 100°C und tropfte weitere 25 ml (insgesamt 0.4 mol) Wasserstoffperoxid in drei Portionen – jeweils im Abstand von

6 h – zu und rührte noch 32 h bei 100°C. Der Filtrationsrückstand lieferte nach Waschen mit Methanol und Trocknen 4.2 g (96%) (4).

Die übrigen Produkte wurden analog zu (3) dargestellt.

Eingegangen am 20. April 1976 [Z 457]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 95-57-8 / (1b): 106-48-9 / (2): 120-83-2 / (3): 88-06-2 /
(4): 118-75-2 / (5): 2050-76-2 / (6): 1133-38-6 / (7): 2243-28-9 /
Phenol: 108-95-2 / Hydrochinon: 123-31-9 / α -Naphthol: 90-15-3.

[1] K. Thieß in W. Foerst: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. 3. Aufl. Urban & Schwarzenberg, München 1953, Bd. 4, S. 270.

[2] R. Stroh in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1962, Bd. V/3, S. 691.

[3] Zur Halogenierung schwach basischer Arylamine mit Wasserstoffperoxid/Halogenwasserstoff siehe: M. K. Seikel in Org. Synth. 3, 262 (1955); A. M. Islam, E. A. Hassan, I. B. Hannout u. M. Y. Mourad, J. Chem. UAR 13, 297 (1970); von Xylool sowie Phenolen mit Halogen/Wasserstoffperoxid: W. Weigert, H. Hein, H. Mechler, E. Meyer-Simon u. K. H. Janzon, DOS 2227439 (1974), Degussa.

Umsetzung *N*-geschützter Succinimide mit α -lithiierten Essigsäure-Derivaten^{**}

Von Albert Gossauer, Wolfgang Hirsch und Reinhard Kutschau^[1]

Bekanntlich reagieren Succinimide mit Alkyl- oder Alkinyl-Grignard-Verbindungen sowie unter den Bedingungen der

Reformatski-, Wittig- oder Horner-Reaktion an einer – manchmal auch an beiden – Carbonyl-Gruppe(n)^[1]. Aufgrund der Acidität des *N*-ständigen Wasserstoffatoms lassen sich jedoch sowohl Grignard-Verbindungen als auch nicht stabilisierte Phosphor-Ylide nur mit *N*-substituierten Succinimiden umsetzen. Obwohl das schwach basische Cyanmethylen-triphenylphosphoran mit *N*-unsubstituierten Succinimiden reagiert, sind hohe Temperaturen (ca. 200°C) erforderlich, um zufriedenstellende Ausbeuten zu erzielen (vgl. [1]).

Wir fanden, daß Succinimide (2), die mit der unter schonenden Bedingungen ($NaHCO_3$ in siedendem Methanol) leicht abspaltbaren Methoxycarbonyl-Gruppe *N*-geschützt sind, bei –78°C mit Lithioessigsäure-Derivaten glatt reagieren (siehe Formelschema und Tabelle 1).

[*] Doz. Dr. A. Gossauer und Dr. W. Hirsch

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

Dr. R. Kutschau

Abteilung für Angewandte Spektroskopie desselben Instituts

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