

(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)<sup>[9]</sup> nicht zusätzlich vergrößert. Die Fe—C<sub>Carben</sub>-Abstände sind ungleich [1.977 (3), 2.064 (3) Å], liegen jedoch im zu erwartenden Bereich<sup>[10]</sup>. C<sub>Carben</sub> besetzt eine apikale Position am trigonal-pyramidalen Fe<sub>2</sub>, jedoch eine Position in der trigonalen Ebene des gleichartigen Fe<sub>1</sub>. Analoges gilt für den  $\pi$ -gebundenen Teil des Moleküls. Hierdurch ergeben sich unterschiedliche Bindungsverhältnisse (Fe<sub>1</sub>—C10—C11 und Fe<sub>2</sub>—C7—C12) im  $\pi$ -gebundenen 1,3-Dien-System. Auch die unterschiedlichen Fe—C<sub>Carben</sub>-Abstände sind verständlich. Letztlich ermöglichen sie eine verdrehte Anordnung der beiden Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppen.

Eingegangen am 4. Juni 1976 [Z 493a]

CAS-Registry-Nummern:

Fe(CO)<sub>5</sub>: 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. Muetterties, 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. Gartzke, Chem. Ber. 105, 2714 (1972); Y. Yamamoto, K. Aoki u. H. Yamazaki, J. Am. Chem. Soc. 96, 2647 (1974).

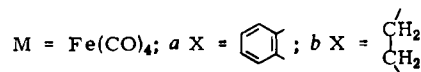
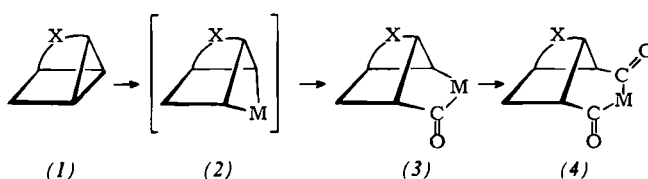
## Oxidative Addition der mittleren Bindung eines Bicyclopentansystems an Eisen<sup>[\*]</sup>

Von Rudolf Aumann und Heinz Auerbeck<sup>[\*]</sup>

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

Die lichtinduzierte Umsetzung der Kohlenwasserstoffe (1a) und (1b) mit Pentacarbonylisen (20°C, Ether, Hg-Hochdruckbrenner, 20 bzw. 3 h) ergibt die farblosen Tetracarbonylferrapolycyclen (3a) (37%, Fp=115°C, IR  $\nu(\text{M})\text{—C}\equiv\text{O}$ : 2099, 2040, 2026, 2016 cm<sup>-1</sup>,  $\nu\text{C=O}$  1673 cm<sup>-1</sup>) bzw. (3b) (85%, Fp=96°C, IR  $\nu(\text{M})\text{—C}\equiv\text{O}$ : 2097, 2037, 2020, 2012 cm<sup>-1</sup>,  $\nu\text{C=O}$  1673 cm<sup>-1</sup>), 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<sup>-1</sup>,  $\nu\text{C=O}$  1634 cm<sup>-1</sup>) bzw. (4b) (ca. 95%, langsame Zers. ab 85°C, IR  $\nu(\text{M})\text{—C}\equiv\text{O}$ : 2106, 2050, 2047, 2013 cm<sup>-1</sup>,  $\nu\text{C=O}$  1633 cm<sup>-1</sup>).

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



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)<sub>3</sub> zu einer C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Lösung der Verbindung die Resonanzsignale bei  $\delta_{\text{TMS}}$ =2.35, 1.90, 3.23 am stärksten nach tieferem Feld verschoben.

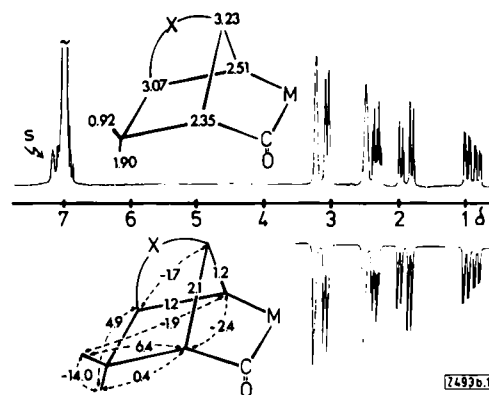


Abb. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (3a) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 90 MHz). Oben: experimentelles, unten: computersimuliertes Spektrum unter Verwendung der angegebenen Parameter ( $\delta$ -Werte, Kopplungskonstanten in Hz). S = Lösungsmittel.

Die Verbindungen (3b), (4a) und (4b) zeigen laut <sup>1</sup>H-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 / Fe(CO)<sub>5</sub>: 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. J. T. 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<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans Lübbecke und Peter Boldt<sup>[\*]</sup>

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

[\*] 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<sup>[1]</sup>. – 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<sup>[1]</sup> – (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  $\alpha$ -Naphthol zu (5), (6) und (7). [(6) und (7) sind Zwischenprodukte für die Darstellung von 2-Chlor- bzw. 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon<sup>[2]</sup>.] (3), (4) und (7) fallen direkt in sehr reiner Form an (Bedingungen siehe Tabelle 1).

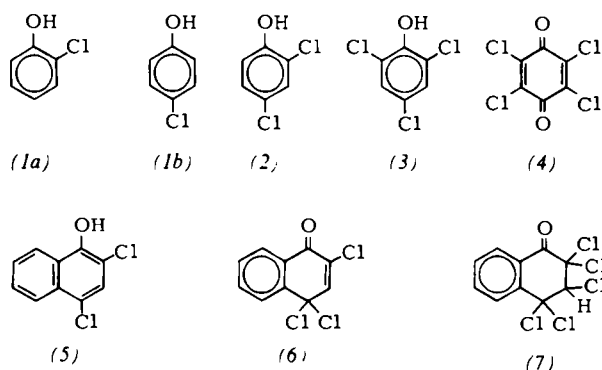


Tabelle 1. Reaktionsbedingungen für die Chlorierung und chlorierende Oxidation von Phenol und  $\alpha$ -Naphthol mit konz. HCl und 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Edukt	[mol]	HCl [ml]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [ml]	T [°C]	t [h]	MgCl <sub>2</sub> [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
$\alpha$ -Naphthol [a]	0.05	100	10 0.1	0	0.7	—	(5)	70 [d]
$\alpha$ -Naphthol [a]	0.05	100	15 0.15	0	1.5	—	(6)	73 [d]
$\alpha$ -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 leichter Handhabung und Dosierung<sup>[3]</sup>.

#### 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 erwärmte 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 /  $\alpha$ -Naphthol: 90-15-3.

- [1] K. Thies in W. Foerst: Ullmanns Encyklopädie 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 Xylol 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 $\alpha$ -lithiierten Essigsäure-Derivaten<sup>[\*\*]</sup>

Von Albert Gossauer, Wolfgang Hirsch und Reinhard Kutschan<sup>[\*]</sup>

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

Reformatski-, Wittig- oder Horner-Reaktion an einer – manchmal auch an beiden – Carbonyl-Gruppe(n)<sup>[1]</sup>. 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. <sup>[1]</sup>).

Wir fanden, daß Succinimide (2), die mit der unter schonenden Bedingungen (NaHCO<sub>3</sub> 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. Kutschan  
Abteilung für Angewandte Spektroskopie desselben Instituts

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