

sel von solchen protonischen Lösungsmitteln zu Pyridin beruht.

Vielmehr deutet der gefundene stark negative Entropiewert auf eine *Cyclisierungsentropie* hin: Die Bildung des  $\text{Na}^+$ -Komplexes zwingt den Liganden (1) in eine stark geordnete Konformation, in der die meisten (oder alle)<sup>[11]</sup> Ethersauerstoffatome van-der-Waals-Bindungen zum eingeschlossenen Natriumkation bilden. Dieser Vorgang ist für die Höhe der Enthalpieänderung verantwortlich: Die Komplexbildung in Lösung ist *enthalpie*-getrieben. Der Abstand zwischen  $\text{Na}^+$  und  $\text{ClO}_4^-$  dürfte sich bei der Komplexbildung vergrößern<sup>[6b]</sup>. Aus diesen Befunden schließen wir, daß die Wechselwirkung von (1) mit  $\text{Na}^+$  am besten mit der sukzessiven<sup>[10c]</sup> *Umwicklung* des Natriumkations durch den siebenähnigen Liganden (1) beschrieben werden kann.

Pyridin, ein schwach polares aprotisches Lösungsmittel, welches Kationen leicht solvatisiert und schwache Komplexe zerlegt, ist nach *Jackman* und *Lange*<sup>[12]</sup> ein Lösungsmittel vom B-Typ. Wir leiten aus der in Pyridin gefundenen relativ hohen Gleichgewichtskonstanten  $K_f$  ab, daß Moleküle vom Typ (1)<sup>[2b]</sup> durchaus eine beachtliche Anionaktivierung in zahlreichen organischen Lösungsmitteln vom B-Typ<sup>[12]</sup>, besonders bei niedrigen Temperaturen, hervorrufen können.

Eingegangen am 3. August 1978 [Z 79]

- [1] E. Weber, F. Vögtle, Tetrahedron Lett. 1975, 2415; W. Raßhofer, G. Oepen, F. Vögtle, Chem. Ber. 111, 419 (1978).
- [2] a) Synthetisiert durch zweifache nucleophile Substitution von 1,11-Dibrom-3,6,9-trioxaundecan mit 2-Nitrophenol in Ethanol/DMF/KOH, Reduktion der Dinitro-Verbindung mit Hydrazinhydrat/Raney-Nickel und anschließende Acetylierung des Diamins; b) F. Vögtle, H. Sieger, Angew. Chem. 89, 410 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 396 (1977).
- [3] B. Tümmler, G. Maass, E. Weber, W. Wehner, F. Vögtle, J. Am. Chem. Soc. 99, 4683 (1977); B. Tümmler, G. Maass, F. Vögtle, H. Sieger, U. Heimann, E. Weber, ibid. 100 (1978), im Druck.
- [4] P. Laszlo, Angew. Chem. 90, 271 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 254 (1978).
- [5] Die Anwendung von  $[\text{D}_4]$ -Methanol führt zu einer sehr geringen Erhöhung der  $^{23}\text{Na}$ -Relaxation; dafür könnte ein kleiner  $K_f$ -Wert in diesem Lösungsmittel verantwortlich sein und/oder (wahrscheinlich) eine kleine Quadrupol-Kopplungskonstante, denn Natrium wird hauptsächlich von Sauerstoffatomen koordiniert. Wie frühere Untersuchungen zur Bildung von Natrium-Zucker-Komplexen [6] zeigten, führt die Anwendung von Pyridin als Lösungsmittel zu deutlichen Effekten.
- [6] a) C. Detellier, J. Grandjean, P. Laszlo, J. Am. Chem. Soc. 98, 3375 (1976); b) J. Grandjean, P. Laszlo, Helv. Chim. Acta 60, 259 (1977).
- [7] Eine Linienverbreiterung, die von unterschiedlicher chemischer Verschiebung des  $\text{Na}^+$  je nach Koordinationsstelle herrühren könnte, ist unter den Untersuchungsbedingungen vernachlässigbar.
- [8] a) S. N. Deming, S. S. Morgan, Anal. Chem. 45, 278A (1973); b) D. Live, S. I. Chan, J. Am. Chem. Soc. 98, 3769 (1976).
- [9] Die Standardabweichungen betragen  $5.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $21 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  für die Enthalpie bzw. Entropie der Komplexiertung.
- [10] a) R. M. Izatt, R. E. Terry, B. L. Haymore, L. D. Hansen, N. K. Dalley, A. G. Avondet, J. J. Christensen, J. Am. Chem. Soc. 98, 7620 (1976); b) Ch. U. Züst, P. U. Fröhli, W. Simon, Helv. Chim. Acta 56, 495 (1973); c) P. B. Chock, F. Eggers, M. Eigen, R. Winkler, Biophys. Chem. 6, 239 (1977).
- [11] Vgl. I.-H. Suh, W. Saenger, Angew. Chem. 90, 565 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 534 (1978).
- [12] L. M. Jackman, B. C. Lange, Tetrahedron 33, 2737 (1977).

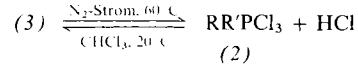
## Diorganodichlorphosphonium-hydrogendichloride, eine neue Stoffklasse mit $[\text{ClHCl}]^-$ -Ionen

Von Wilhelm Kuchen, Dietrich Mootz, Heinrich Somberg, Hartmut Wunderlich und Hans-Georg Wussow<sup>[\*]</sup>

Dithiophosphinsäuren des Typs (1) reagieren mit Chlor zu den entsprechenden Diorganotrichlorphosphoranen (2)<sup>[1]</sup>.

[\*] Prof. Dr. W. Kuchen, Prof. Dr. D. Mootz, Dipl.-Chem. H. Somberg, Dr. H. Wunderlich, Dipl.-Chem. H.-G. Wussow  
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität  
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

Im Falle der *p*-methoxyphenylsubstituierten Säuren (1a)–(1c)<sup>[2]</sup> isolierten wir jedoch als Produkte dieser Umsetzung die neuartigen Verbindungen (3a)–(3c). Sie enthalten nur Chlor der Oxidationsstufe –1 und geben bei der Hydrolyse quantitativ die Phosphinsäuren  $\text{RR}'\text{P}(\text{O})\text{OH}$  und Chlorwasserstoff.



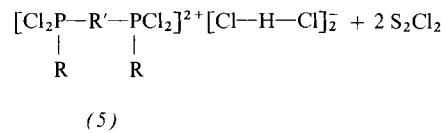
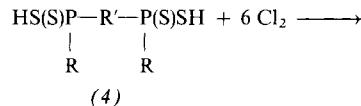
$\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$   
 $\text{R}' = \text{CH}_3$  (a),  $\text{C}_6\text{H}_5$  (b),  $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$  (c)

Leitet man durch eine siedende Lösung von (3a)–(3c) in Trichlormethan trockenen Stickstoff, so entstehen unter HCl-Abgabe die Trichlorphosphorane (2a)–(2c), die bei Raumtemperatur mit HCl-Gas wieder zu (3) reagieren.

Eine Verbindung der allgemeinen Formel (3), für die die Struktur  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH})_2\text{PCl}_3\text{H}]^+\text{Cl}^-$  vorgeschlagen wurde, war bereits bei der Umsetzung von  $\text{PCl}_5$  mit Styrol erhalten worden<sup>[3]</sup>.

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von (3a)–(3c) weisen jeweils nur ein Singulett auf, und zwar in einem Bereich, der für Phosphoniumionen typisch ist<sup>[4]</sup> [(3a):  $\delta = 104$ , (3b):  $\delta = 90.2$ , (3c):  $\delta = 88.8$ ; gesättigte Lösung in  $\text{CDCl}_3$ , rel. 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ]. Das Vorliegen von penta- oder hexakoordiniertem Phosphor kann somit ausgeschlossen werden. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (gesättigte Lösung in  $\text{CDCl}_3$ ) zeigen u. a. jeweils ein acides Proton ( $\delta = 12$ –13) und die Methoxygruppe als ein scharfes Singulett, das nach Lage und Halbwertsbreite in den Spektren der entsprechenden HCl-freien Verbindungen (2) unverändert ist. Da außerdem die FD-Massenspektren in allen Fällen Signale für Phosphoniumionen  $[\text{RR}'\text{PCl}_2]^+$  mit höchster Intensität zeigen, formulieren wir (3a)–(3c) als Diorganodichlorphosphonium-hydrogendichloride  $[\text{RR}'\text{PCl}_2]^+[\text{ClHCl}]^-$ . Im IR-Spektrum (Nujol) von (3a) tritt eine Bande bei  $1150 \text{ cm}^{-1}$  auf, die sich nach Lage, Halbwertsbreite und Intensität der  $2\nu_2$ -Deformations-Schwingung des  $[\text{ClHCl}]^-$ -Ions zuordnen läßt. Sie fehlt dementsprechend bei (2a), allerdings auch bei (3b) und (3c). Dieser Befund spricht jedoch nicht gegen eine Phosphoniumhydrogendichlorid-Struktur der beiden letzteren<sup>[5]</sup>, die für (3a) durch Röntgen-Strukturanalyse bewiesen wurde.

Chloriert man analog die difunktionellen Dithiophosphinsäuren (4a) und (4b)<sup>[6]</sup>, so erhält man nach



$\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$   
 $\text{R}' = 1,4\text{-C}_6\text{H}_4$  (a),  $-(\text{CH}_2)_4-$  (b)

Produkte, bei denen es sich nach Zusammensetzung und Eigenschaften ebenfalls um Hydrogendichloride (Dichlorohydrogencate), (5a) und (5b), handelt.

Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß leitet man bei 0°C auf eine Lösung bzw. Suspension der Säuren (1a)–(1c) bzw. (4a) oder (4b) in  $\text{CCl}_4$  einen langsamem Strom von Chlorgas, bis dieses nicht mehr absorbiert wird. Man dekantert die tiefrote Lösung vom entstandenen feinkristallinen Niederschlag und wäscht ihn mehrfach mit Ligroin ( $K_p = 30\text{--}50^\circ\text{C}$ ). Zur weiteren Reinigung werden die Hydrogendifchlörde (3) bzw. (5) in wenig  $\text{CHCl}_3$  gelöst und durch langsame Zugabe von  $\text{CCl}_4$  oder Ligroin (bei (3c) von Trimethylchlorsilan) gefällt (Ausbeute 60–90%). Farblose, extrem hydrolyseempfindliche Nadeln, löslich in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

### Kristallstruktur von (3a)

Die Substanz kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ , mit  $a = 12.834(2)$ ,  $b = 9.363(4)$ ,  $c = 11.900(1)\text{\AA}$ ,  $\beta = 113.46(1)^\circ$ ;  $Z = 4$ . Die Strukturbestimmung mit 1549 signifikanten Diffraktometerdaten führte zum R-Wert 0.059. Abbildung 1<sup>[7]</sup> zeigt das tetraedrische Phosphonium-Kation und das Hydrogendifchlorid-Anion mit den wichtigsten Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkeln [ $^\circ$ ].

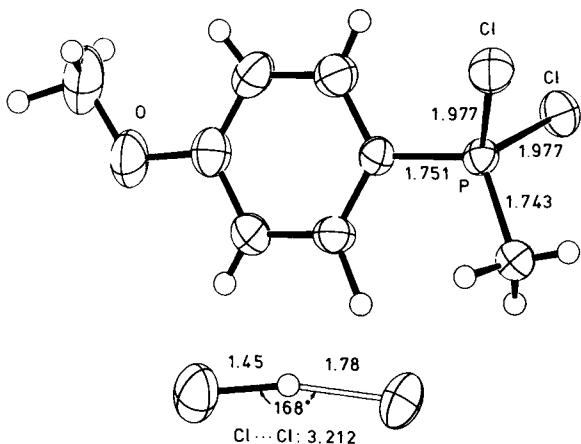


Abb. 1. Struktur von Dichlor(*p*-methoxyphenyl)methylphosphonium-dichlorohydrogenat ( $\beta$ g)

Das Anion erscheint bezüglich der Lage des Protons asymmetrisch und nicht ganz linear. Diese Aussage ist aufgrund der hohen Standardabweichungen ( $\text{Cl}-\text{H}$  0.09 Å,  $\text{Cl}-\text{H}-\text{Cl}$  6°) allerdings nicht sehr sicher. Jedoch wurde an  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{ClHCl}]^-$  als bisher einzigm anderen Beispiel eines lokalisierten Protons in diesem Anion mit der genaueren Methode der Neutronenbeugung ähnliche Asymmetrie beobachtet<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 10. August 1978 [Z 91]

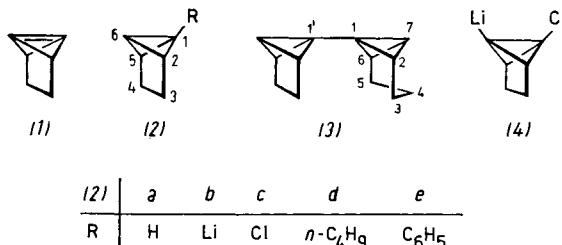
- [1] W. A. Higgins, P. W. Vogel, E. G. Craig, J. Am. Chem. Soc. 77, 1864 (1955); D. Hellwinkel in G. M. Kosolapoff, L. Maier: Organic Phosphorus Compounds, Vol. 3, S. 203. Wiley-Interscience, New York 1972.
  - [2] K. Diemert, W. Kuchen, Phosphorus Sulfur 3, 131 (1977). Auch (1b) und (1c) wurden nach der dort angegebenen allgemeinen Arbeitsvorschrift hergestellt.
  - [3] G. K. Fedorova, Ya. P. Shaturskii, A. V. Kirsanov, Probl. Org. Sint. Akad. Nauk SSSR, Otd. Obshch. Tekh. Khim. 1965, 263.
  - [4] H. P. Latscha, P. B. Hormuth, H. Vollmer, Z. Naturforsch. B 24, 1237 (1969); G. A. Wiley, W. R. Stine, Tetrahedron Lett. 1967, 2321.
  - [5] D. G. Tuck, Prog. Inorg. Chem. 9, 179 (1968); zit. Lit.
  - [6] K. Diemert, P. Haas, W. Kuchen, Chem. Ber. 111, 629 (1978).
  - [7] C. K. Johnson, Program ORTEP-II, ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., USA, 1976.
  - [8] J. M. Williams, S. W. Peterson, Am. Crystallogr. Ass. Summer Meeting 1970, Program and Abstracts, S. 31.

## Zur Existenz eines neuen C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Isomers:

**Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1(6)-en<sup>[\*\*]</sup>**

Von Ursula Szeimies-Seebach, Joachim Harnisch, Günter Szeimies, Maurice Van Meersche, Gabriel Germain und Jean-Paul Declercq<sup>[\*]</sup>

Für das Auftreten von Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1(7)-en als kurzlebiges Zwischenprodukt gibt es handfeste Indizien<sup>[1]</sup>. Wir berichten nun über Befunde, aus denen wir schließen, daß auch die homologe Titelverbindung (*1*) als reaktive Spezies vorkommt. Dieses neue C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Isomer besitzt das Kohlenstoffgerüst des Benzvalens, unterscheidet sich von jenem aber in Lage und Energieinhalt seiner CC-Doppelbindung.



Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan (2a)<sup>[2]</sup> ließ sich mit *n*-Butyllithium in Diethylether zu (2b) metallieren, das mit *p*-Toluolsulfonylchlorid<sup>[3]</sup> in 48 % Ausbeute 1-Chlortricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan (2c) lieferte. (2c) reagierte mit Organolithium-Verbindungen unter nucleophiler Substitution: *n*-Butyllithium (Molverhältnis 1:3) ergab nach wäßriger Aufarbeitung praktisch quantitativ 1-*n*-Butyltricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan (2d) und Phenyllithium in 65% Ausbeute das 1-Phenyl-Derivat (2e). Die Darstellung von 1-(1-Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexyl)tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (3) gelang in 25% Ausbeute beim Vereinigen von (2c) mit 1-Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptyllithium.

Wir deuten den Ablauf dieser Reaktionen wie folgt: Das 1-Chlor-Derivat (2c) wird von der Lithiumbase an C-6 zu (4) lithiiert, das unter LiCl-Eliminierung die Zwischenstufe (1) bildet. (1) addiert die Lithiumbase an seine hochgespannte Doppelbindung; wäßrige Aufarbeitung führt zu den Produkten [(2d), (2e) und (3)].

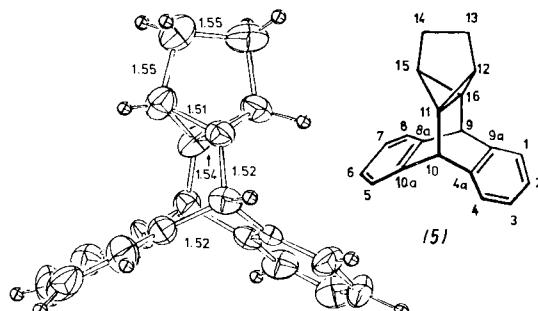


Abb. 1. Molekülstruktur von (5) mit den wichtigsten Bindungslängen [Å]. Der Diederwinkel im Bicyclo[1.1.0]butan-System beträgt 113°. Bindungswinkel: (C-12)–(C-11)–(C-5): 91°, (C-10)–(C-11)–(C-16): 110°, (C-11)–(C-12)–(C-13): 109°, (C-12)–(C-13)–(C-14): 104°, (C-12)–(C-11)–(C-16): 58°.

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Szeimies [\*], Dipl.-Chem. U. Szeimies-Seebach, Dr. J. Harnisch  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlsruhe 23, D-8000 München 2

Karlsruhe 23, D-6900 München 2  
Prof. Dr. M. Van Meersche, Dr. G. Germain, Dr. J.-P. Declercq  
Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université  
de Louvain  
Bâtiment Lavoisier, Place L. Pasteur, 1, B-1348 Louvain-la-Neuve (Bel-  
gien)

[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie sowie vom Fonds de la Recherche Fondamentale Collective unterstützt.