

Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß leitet man bei 0°C auf eine Lösung bzw. Suspension der Säuren (1a)–(1c) bzw. (4a) oder (4b) in CCl₄ einen langsamen Strom von Chlorgas, bis dieses nicht mehr absorbiert wird. Man dekantiert die tiefrote Lösung vom entstandenen feinkristallinen Niederschlag und wäscht ihn mehrfach mit Ligroin (Kp=30–50°C). Zur weiteren Reinigung werden die Hydrogendichloride (3) bzw. (5) in wenig CHCl₃ gelöst und durch langsame Zugabe von CCl₄ oder Ligroin (bei (3c) von Trimethylchlorsilan) gefällt (Ausbeute 60–90%). Farblose, extrem hydrolyseempfindliche Nadeln, löslich in CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃CN.

Kristallstruktur von (3a)

Die Substanz kristallisiert monoklin, Raumgruppe P2₁/c, mit $a=12.834(2)$, $b=9.363(4)$, $c=11.900(1)$ Å, $\beta=113.46(1)^\circ$; $Z=4$. Die Strukturbestimmung mit 1549 signifikanten Diffraktometerdaten führte zum R-Wert 0.059. Abbildung 1^[7] zeigt das tetraedrische Phosphonium-Kation und das Hydrogendichlorid-Anion mit den wichtigsten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkeln [°].

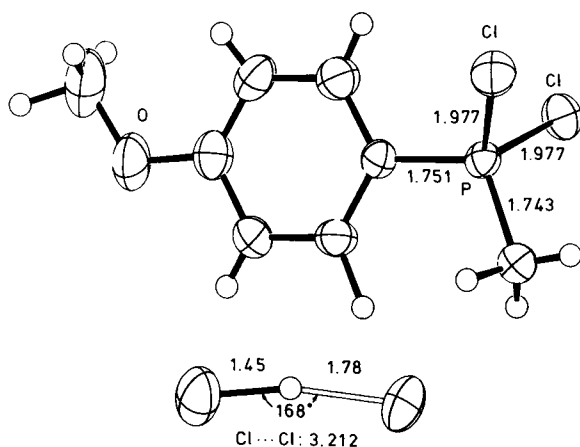


Abb. 1. Struktur von Dichlor(p-methoxyphenyl)methylphosphonium-dichlorohydrogenat (3a).

Das Anion erscheint bezüglich der Lage des Protons asymmetrisch und nicht ganz linear. Diese Aussage ist aufgrund der hohen Standardabweichungen (Cl–H 0.09 Å, Cl–H–Cl 6°) allerdings nicht sehr sicher. Jedoch wurde an [(CH₃)₄N]⁺[ClHCl][–] als bisher einzigem anderen Beispiel eines lokalisierten Protons in diesem Anion mit der genaueren Methode der Neutronenbeugung ähnliche Asymmetrie beobachtet^[8].

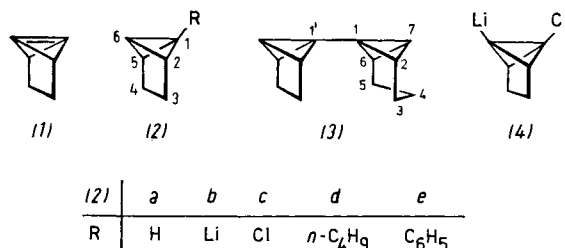
Eingegangen am 10. August 1978 [Z 91]

- [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. 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, Programm 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 C₆H₆-Isomers: Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1(6)-en^[**]

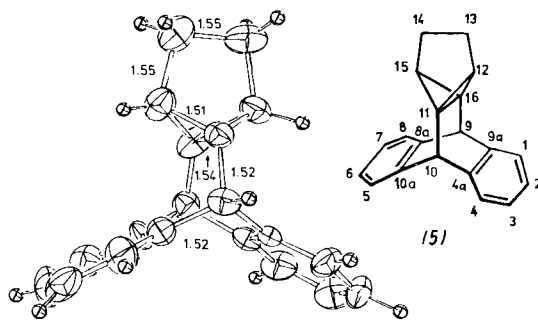
Von Ursula Szeimies-Seebach, Joachim Harnisch, Günter Szeimies, Maurice Van Meerssche, Gabriel Germain und Jean-Paul Declercq^[*]

Für das Auftreten von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en als kurzlebiges Zwischenprodukt gibt es handfeste Indizien^[1]. Wir berichten nun über Befunde, aus denen wir schließen, daß auch die homologe Titelverbindung (1) als reaktive Spezies vorkommt. Dieses neue C₆H₆-Isomer besitzt das Kohlenstoffgerüst des Benzvalens, unterscheidet sich von jenem aber in Lage und Energieinhalt seiner CC-Doppelbindung.



Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (2a)^[2] ließ sich mit n-Butyllithium in Diethylether zu (2b) metallieren, das mit p-Toluolsulfonylchlorid^[3] in 48 % Ausbeute 1-Chlortricyclo[3.1.0.0^{2,6}]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^{2,6}]hexan (2d) und Phenyllithium in 65 % Ausbeute das 1-Phenyl-Derivat (2e). Die Darstellung von 1-(1-Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (3) gelang in 25 % Ausbeute beim Vereinigen von (2c) mit 1-Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]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)].



Unsere Deutung der Reaktion über (1) als Zwischenstufe stützt sich auf die Bildung des Diels-Alder-Addukts (5), das in 36 % Ausbeute aus einer Lösung von (2c), Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid und Anthracen in Tetrahydrofuran isoliert wurde (Fp = 155–157°C, aus *n*-Pentan).

Die Konstitution von (5) ist durch spektroskopische Daten (Tabelle 1) und die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) gesichert^[4]. Die Brückenkopf-atome C-11 und C-16 des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems dieses Propellans^[1c] zeigen das Phänomen des „invertierten Tetraeders“^[45], d. h. C-11 und C-16 befinden sich jeweils *außerhalb* des von ihren vier Substituenten gebildeten Tetraeders. So beträgt der Abstand von C-11 zur Tetraederfläche C-10, C-12, C-15, die die Bindung (C-11)–(C-16) schneidet, 0,31 Å^[6]. Die Bindung (C-11)–(C-16) ist mit 1,54 Å signifikant länger als die entsprechenden Bindungen in den anderen bisher vermessenen Bicyclo[1.1.0]butanen^[7].

(5) lagerte sich bei 150°C (in C₆D₆) in 30 min vollständig in das Dien (6) um (vgl. ^[1c]). – Auch (3) isomerisiert bei 160°C quantitativ, und zwar zum Acetylen (7).

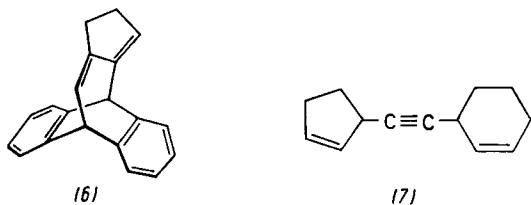


Tabelle 1 enthält NMR-Daten der neuen Verbindungen.

Tabelle 1. NMR-Daten (δ-Werte) von (2c), (2d), (2e), (3), (5), (6) und (7).

(2c):	¹ H-NMR (C ₆ D ₆): 0,91–1,53 (m; 4H, 3-H ₂ , 4-H ₂), 2,10 (t, J = 2 Hz; 1H, 6-H), 2,22 (d, J = 2 Hz; 2H, 2-H, 5-H)
(2d):	¹ H-NMR (CCl ₄): 0,90 (t, J = 6 Hz; 3H, CH ₃), 1,15–1,47 (m; 10H, (CH ₂) ₃ , 3-H ₂ , 4-H ₂ (die letzten beiden als s bei 1,23)), 1,53 (br. s; 1H, 6-H), 1,85 (enges m; 2H, 2-H, 5-H)
(2e):	¹ H-NMR (CCl ₄): 1,40 (s; 4H, 3-H ₂ , 4-H ₂), 2,02 (br. s; 1H, 6-H), 2,49 (d, J = 2 Hz; 2H, 2-H, 5-H), – ¹³ C-NMR (CDCl ₃): 16,94 (d; C-6), 20,40 (s; C-1), 25,84 (t; C-3, C-4), 37,12 (d; C-2, C-5); arom. C: 124,59 (d), 126,11 (d), 127,89 (d), 137,70 (s)
(3):	¹ H-NMR (CCl ₄): 1,11 (t, J = 3 Hz; 1H, 7-H), 1,29 (verbreitertes s; 10H, 3-H ₂ , 4-H ₂ , 5-H ₂ , 3'-H ₂ , 4'-H ₂), 1,58 (br. s; 1H, 6'-H), 1,97 (d, J = 1,5 Hz; 2H, 2'-H, 5'-H), 2,28 (m; 2H, 2-H, 6-H), – ¹³ C-NMR (CDCl ₃): 7,41 (d; C-6'), 10,90 (d; C-7), 14,76 (s; C-1'), 16,29 (s; C-1), 20,48 (t; C-3, C-5), 21,01 (t; C-4), 26,15 (t; C-3', C-4'), 37,83 (d; C-2', C-5'), 43,78 (d; C-2, C-6)
(5):	¹ H-NMR (CDCl ₃): 1,37 (s; 4H, 13-H ₂ , 14-H ₂), 2,00 (s; 2H, 12-H, 15-H), 4,65 (s; 2H, 9-H, 10-H), 6,90–7,47 (AA'BB'-System; 8H, arom. H), – ¹³ C-NMR (CDCl ₃): 26,00 (s; C-11, C-16), 27,34 (t; C-13, C-14), 44,17 (d; C-9, C-10), 53,21 (d; C-12, C-15); arom. C: 124,14 (d), 125,75 (d), 142,50 (s)
(6):	¹ H-NMR (C ₆ D ₆): 1,93 (s; 4H), 4,17 (d, J = 8 Hz; 1H), 4,70 (s; 1H), 5,70–6,07 (m; 2H), 6,83–7,42 (m; 8H)
(7):	¹³ C-NMR (CDCl ₃): 20,81 (t), 24,77 (t), 27,61 (d), 29,83 (t), 31,97 (t), 32,04 (t), 36,02 (d), 82,50 (s), 83,08 (s), 126,94 (d), 127,99 (d), 130,84 (d), 132,04 (d)

Eingegangen am 4. August 1978 [Z 80]

[1] a) G. Szeimies, J. Harnisch, O. Baumgärtel, J. Am. Chem. Soc. 99, 5183 (1977); b) G. Szeimies, J. Harnisch, K.-H. Stadler, Tetrahedron Lett. 1978, 243; c) U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, J. Am. Chem. Soc. 100, 3966 (1978); d) J. Harnisch, H. Legner, U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, Tetrahedron Lett. 1978, 3683.

[2] M. Christl, G. Brüntrup, Chem. Ber. 107, 3908 (1974).

[3] G. Szeimies, F. Philipp, O. Baumgärtel, J. Harnisch, Tetrahedron Lett. 1977, 2135.

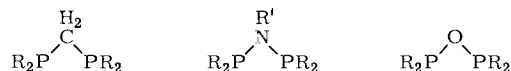
[4] (5) kristallisiert monoklin, *a* = 28,008(18), *b* = 6,114(3), *c* = 19,349(13) Å; β = 124,15(4), Raumgruppe C₂; Z = 8. Die Struktur wurde durch „Patterson Search“ mit dem Programm von P. B. Braun, J. Hornstra und J. I. Leenhouts (Philips Res. Rep. 24, 85 (1969)) gelöst und mit dem X-RAY-72-SYSTEM (Tech. Rep. TR-192, Computer Science Center, University of Maryland 1972) für 2240 Reflexe bis R = 0,058 verfeinert (Syntex-P₂-Diffraktometer, MoK_α, 2θ_{max} = 47°).

- [5] K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier, K. W. Shen, S. J. LaPlaca, W. C. Hamilton, M. D. Newton, J. Am. Chem. Soc. 94, 7402 (1972).
 [6] Der vergleichbare Abstand in 8,8-Dichlortricyclo[3.2.1.0^{1,5}]octan beträgt nur 0,093 Å [5].
 [7] a) Bicyclo[1.1.0]butan: 1,497 Å; K. W. Cox, M. D. Harmony, G. Nelson, K. B. Wiberg, J. Chem. Phys. 50, 1976 (1969); b) Benzvalen: 1,452 Å; R. D. Suenram, M. D. Harmony, J. Am. Chem. Soc. 95, 4506 (1973); c) 6-Thiatetracyclo[5.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]undeca-1(7),8,10-trien: 1,483 Å; C. Kabuto, T. Tatsuoka, I. Murata, Y. Kitahara, Angew. Chem. 86, 738 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 669 (1974); d) 1,5-Diphenyltricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pent-3-yl-*p*-brombenzoat: 1,44 Å; J. Trotter, C. S. Gibbons, N. Nakatsuka, S. Masamune, J. Am. Chem. Soc. 89, 2792 (1967).

Stabilisierung eines Phosphinigsäureanhydrids R₂POPR₂ an Gold(I) und Bildung des Dreikern-komplexes (R₂POAu)₃ – Aufbau eines oktaedrischen Strukturelements Ag₄Br₂²⁺ durch Verklammerung mit R₂PN(R')PR₂

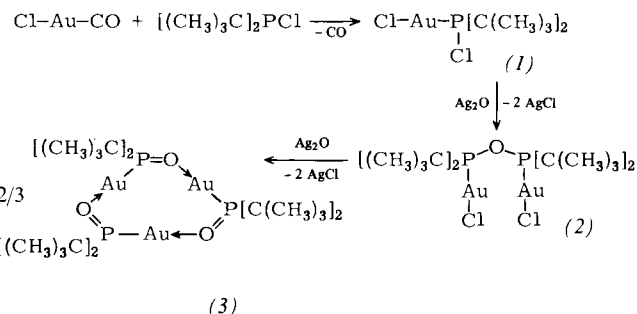
Von Hubert Schmidbaur, Aref A. M. Aly und Ulrich Schubert^[*]
 Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Phosphinigsäureanhydride (Diphosphoxane) R₂P–O–PR₂ sind in der Regel instabil und isomerisieren zu R₂P–P(O)R₂^[1a]. So führt auch die Hydrolyse von Halogendiorganophosphanen nicht zu den Säuren R₂POH, sondern zu ihren Isomeren R₂P(O)H mit P–H-Bindung^[1b]. Verbindungen des Typs R₂POPR₂ wären jedoch als Liganden von Interesse, da Komplexe der analogen Imino- und Methylenbisphosphane ungewöhnliche Koordinationsphänomene zeigen^[2, 3].



Wir haben aus Carbonylchlorogold(I) und Di-*tert*-butylchlorphosphan unter CO-Eliminierung in quantitativer Ausbeute den Goldkomplex (1) hergestellt, Fp = 135°C (Zers.), der im IR-Spektrum durch ν(AuCl)- und ν(PCI)-Banden bei 344 und 335 (³⁵Cl, ³⁷Cl) bzw. 570 und 566 cm⁻¹ gekennzeichnet ist. Seine NMR-Spektren bestätigen die starke Koordination des Chlorphosphans am Goldatom [³¹P{¹H}·δP = 144,1, s; ¹³C{¹H}: δPC = 40,51, d, ¹J(PC) = 14,65 Hz, δPCC = 27,30, d, ²J(PC) = 7,32 Hz; ¹H: δCH₃ = 0,38, d, ³J(PH) = 18 Hz; alle Spektren in C₆D₆].

Die Umsetzung von (1) mit einem Unterschuß an Silberoxid in Benzol ergibt im Laufe von 2 Wochen bei 20°C neben AgCl das benzollösliche Produkt (2), das bei Pentanzugabe kristallisiert (Ausbeute 60 %). Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Aceton bestätigt die angegebene Formel der farblosen Verbindung, Fp = 287°C (Zers.). Im IR-Spektrum tritt eine starke breite Bande bei 895 cm⁻¹ auf, die ν(POP) zuzuordnen ist^[4], während ν(PCI) fehlt; ν(AuCl) blieb mit 345 und 335 cm⁻¹ nahezu lagekonstant. Die vier *tert*-Butyl-



[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, A. A. M. Aly (M. A.), Dr. U. Schubert
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching