

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  $a = 12.834(2)$ ,  $b = 9.363(4)$ ,  $c = 11.900(1)$  Å,  $\beta = 113.46(1)^\circ$ ;  $Z = 4$ . 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 [Å] und Bindungswinkeln [°].

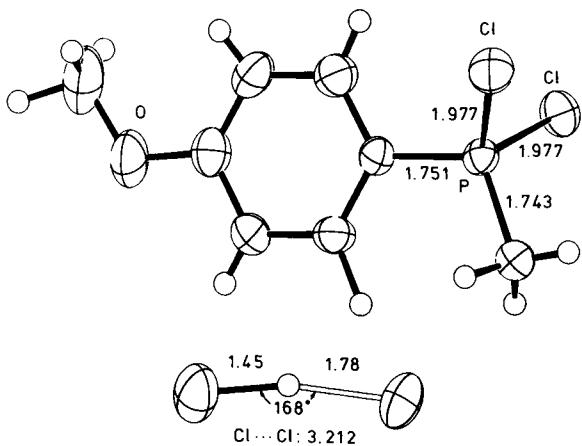


Abb. 1. Struktur von Dichlor(*p*-methoxyphenyl)methylphosphonium-dichlorohydrogenat ( $\beta$  a).

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]

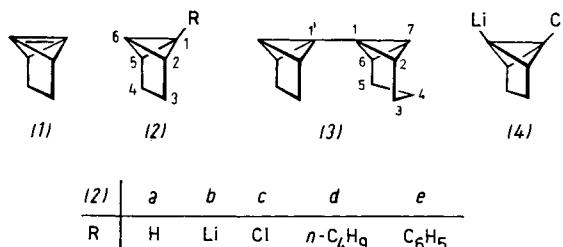
- [1] *W. A. Higgins, P. W. Vogel, E. G. Craig*, J. Am. Chem. Soc. 77, 1864 (1955); *D. Hellwinkel* in *G. M. Kosolapoff, L. Maier*: Organic Phosphorus Compounds, Vol. 3, S. 203. Wiley-Interscience, New York 1972.
  - [2] *K. Diemert, W. Kuchen*, Phosphorus Sulfur 3, 131 (1977). Auch (1b) und (1c) wurden 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 Declera<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>[11]</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)].

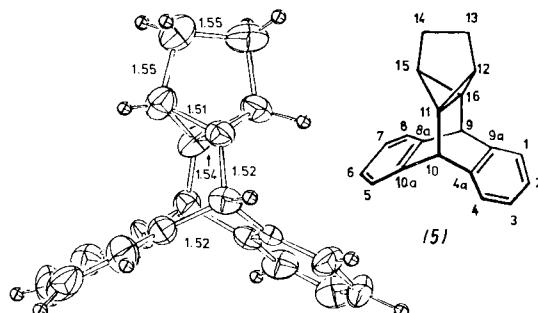


Abb. 1. Molekülstruktur von (5) mit den wichtigsten Bindungslängen [Å].

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

Karlstraße 23, D-8000 München 2  
Prof. Dr. M. Van Meerssche, 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.

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-tetramethylpiperidin und Anthracen in Tetrahydrofuran isoliert wurde ( $F_p = 155-157^\circ\text{C}$ , aus *n*-Pentan).

Die Konstitution von (5) ist durch spektroskopische Daten (Tabelle 1) und die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) gesichert<sup>[4]</sup>. Die Brückenkopfsatome C-11 und C-16 des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems dieses Propellans<sup>[1c]</sup> zeigen das Phänomen des „invertierten Tetraeders“<sup>[5]</sup>, 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<sup>[6]</sup>. 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<sup>[7]</sup>.

(5) lagerte sich bei 150°C (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) in 30 min vollständig in das Dien (6) um (vgl. <sup>[1c]</sup>). – Auch (3) isomerisiert bei 160°C quantitativ, und zwar zum Acetylen (7).

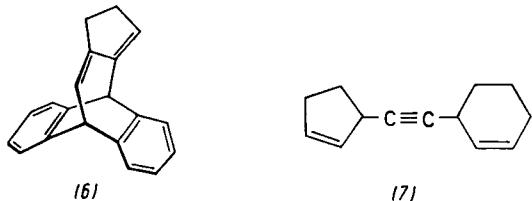


Tabelle 1 enthält NMR-Daten der neuen Verbindungen.

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

(2c):	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 0.91–1.53 (m; 4H, 3-H <sub>2</sub> , 4-H <sub>2</sub> ), 2.10 (t, $J=2\text{ Hz}$ ; 1H, 6-H), 2.22 (d, $J=2\text{ Hz}$ ; 2H, 2-H, 5-H)
(2d):	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CCl}_4$ ): 0.90 (t, $J=6\text{ Hz}$ ; 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.15–1.47 (m; 10H, $(\text{CH}_2)_3$ , 3-H <sub>2</sub> , 4-H <sub>2</sub> (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):	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CCl}_4$ ): 1.40 (s; 4H, 3-H <sub>2</sub> , 4-H <sub>2</sub> ), 2.02 (br. s; 1H, 6-H), 2.49 (d, $J=2\text{ Hz}$ ; 2H, 2-H, 5-H) – $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): 16.94 (d; C-6), 20.40 (s; C-1), 25.84 (t; C-3, C-4), 37.12 (d; C-2, C-5); aromat. C: 124.59 (d), 126.11 (d), 127.89 (d), 137.70 (s)
(3):	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CCl}_4$ ): 1.11 (t, $J=3\text{ Hz}$ ; 1H, 7-H), 1.29 (verbreitetes s; 10H, 3-H <sub>2</sub> , 4-H <sub>2</sub> , 5-H <sub>2</sub> , 3'-H <sub>2</sub> , 4'-H <sub>2</sub> ), 1.58 (br. s; 1H, 6'-H), 1.97 (d, $J=1.5\text{ Hz}$ ; 2H, 2'-H, 5'-H), 2.28 (m; 2H, 2-H, 6-H) – $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): 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):	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.37 (s; 4H, 13-H <sub>2</sub> , 14-H <sub>2</sub> ), 2.00 (s; 2H, 12-H, 15-H), 4.65 (s; 2H, 9-H, 10-H), 6.90–7.47 (AA'BB'-System; 8H, aromat. H) – $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): 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); aromat. C: 124.14 (d), 125.75 (d), 142.50 (s)
(6):	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1.93 (s; 4H), 4.17 (d, $J=8\text{ Hz}$ ; 1H), 4.70 (s; 1H), 5.70–6.07 (m; 2H), 6.83–7.42 (m; 8H)
(7):	$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): 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;  $\beta=124.15(4)$ , Raumgruppe C2;  $Z=8$ . Die Struktur wurde durch „Patterson Search“ mit dem Programm von P. B. Braun, J. Hornstra und J. I. Leenhouw (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<sub>1</sub>-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ ,  $2\theta_{\max}=47^\circ$ ).

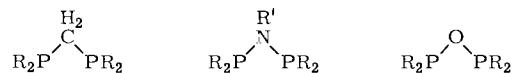
- [5] K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier, K. W. Shen, S. J. LaPlaca, W. C. Hamilton, M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 7402 (1972).
- [6] Der vergleichbare Abstand in 8,8-Dichlortricyclo[3.2.1.0<sup>2,5</sup>]octan beträgt nur 0.093 Å [5].
- [7] a) Bicyclo[1.1.0]butan: 1.497 Å; K. W. Cox, M. D. Harmony, 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<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]undeca-1(7),8,10-trien: 1.483 Å; C. Kubota, 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<sup>2,5</sup>]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

### R<sub>2</sub>POPR<sub>2</sub> an Gold(I) und Bildung des Dreikernkomplexes (R<sub>2</sub>POAu)<sub>3</sub> – Aufbau eines oktaedrischen Strukturelements Ag<sub>4</sub>Br<sub>2</sub><sup>2+</sup> durch Verklammerung mit R<sub>2</sub>PN(R')PR<sub>2</sub>

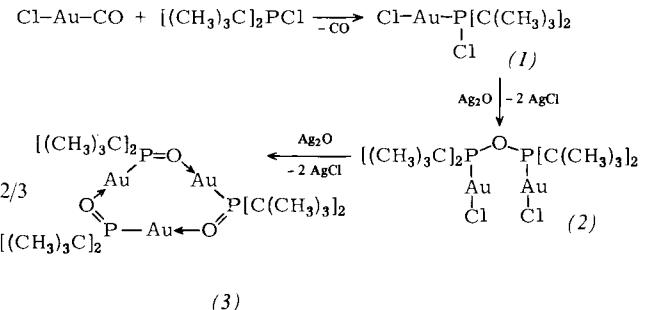
Von Hubert Schmidbaur, Aref A. M. Aly und Ulrich Schubert<sup>[\*]</sup>  
Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Phosphinigsäureanhydride (Diphosphoxane) R<sub>2</sub>P—O—PR<sub>2</sub> sind in der Regel instabil und isomerisieren zu R<sub>2</sub>P—P(O)R<sub>2</sub><sup>[1a]</sup>. So führt auch die Hydrolyse von Halogenidorganophosphanen nicht zu den Säuren R<sub>2</sub>POH, sondern zu ihren Isomeren R<sub>2</sub>P(O)H mit P—H-Bindung<sup>[1b]</sup>. Verbindungen des Typs R<sub>2</sub>POPR<sub>2</sub> wären jedoch als Liganden von Interesse, da Komplexe der analogen Imino- und Methylenbisphosphane ungewöhnliche Koordinationsphänomene zeigen<sup>[2, 3]</sup>.



Wir haben aus Carbonylchlorogold(I) und Di-*tert*-butylchlorophosphan unter CO-Eliminierung in quantitativer Ausbeute den Goldkomplex (1) hergestellt,  $F_p = 135^\circ\text{C}$  (Zers.), der im IR-Spektrum durch  $\nu(\text{AuCl})$ - und  $\nu(\text{PCl})$ -Banden bei 344 und 335 (<sup>35</sup>Cl, <sup>37</sup>Cl) bzw. 570 und 566  $\text{cm}^{-1}$  gekennzeichnet ist. Seine NMR-Spektren bestätigen die starke Koordination des Chlorophosphans am Goldatom [<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} · P = 144.1, s; <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δPC = 40.51, d, <sup>1</sup>J(PC) = 14.65 Hz, δPCC = 27.30, d, <sup>2</sup>J(PC) = 7.32 Hz; <sup>1</sup>H: δCH<sub>3</sub> = 0.38, d, <sup>3</sup>J(PH) = 18 Hz; alle Spektren in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ].

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,  $F_p = 287^\circ\text{C}$  (Zers.). Im IR-Spektrum tritt eine starke breite Bande bei 895  $\text{cm}^{-1}$  auf, die  $\nu(\text{POP})$  zuzuordnen ist<sup>[4]</sup>, während  $\nu(\text{PCl})$  fehlt;  $\nu(\text{AuCl})$  blieb mit 345 und 335  $\text{cm}^{-1}$  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