

Die Struktur von (3) weist aber noch ein weiteres wichtiges Detail auf: Zwei der C_6H_5 -Ringe sind in parallelen Ebenen so angeordnet, daß sich die π -Systeme gerade noch nicht durchdringen (Abb. 1); ihr Abstand ist mit 328 pm erheblich kürzer als der van-der-Waals-Abstand von Aromaten (340 pm, vgl. [7b]). Jede weitere Stauchung des PCP-Winkels in (3) oder eine Verdrehung der PC_4 -Tetraeder gegeneinander muß daher zu einer starken Störung der Elektronenzustände führen, und wir vermuten, daß die mechanisch induzierten Photoeffekte hierin ihre Ursache haben. Die wenigen anderen Fälle von Tribolumineszenz metallorganischer und organischer Verbindungen sind ähnlich durch parallel angeordnete größere π -Systeme gekennzeichnet^[2c, 9]. Es ist anzumerken, daß bei solchen „molekularen“ Beispielen – abgesehen von einem Hinweis auf starke piezoelektrische Aufladung^[2c, 9] – die Tribolumineszenz noch nicht widerspruchsfrei gedeutet werden konnte.

Bei Kristallisationsversuchen mit (1) in Benzol haben wir schließlich eine neue Modifikation gefunden, deren Beugungsreflexe sich *kubisch* indizieren ließen^[10]. Dieser Befund zeigt erneut, daß die Packung von (1) im Kristallgitter offenbar in mannigfaltiger Weise möglich ist und daß sich die Molekülgeometrie bei Carbodiphosphoranen ohne große Energieverluste den Gegebenheiten anpaßt. Die sich aus den anscheinend geringen Energieunterschieden von (A) und (B) ergebende Winkelflexibilität hat ihre Parallele bei den isoelektronischen Kationen $\text{R}_3\text{PNPR}_3^{\oplus}$, für die ebenfalls sehr stark differierende Valenzwinkel von 134,6 bis 180° gefunden wurden^[11]. Bezüglich der relativen Lage der Energiezustände in den beiden Isomeren sei auf eine kürzlich publizierte theoretische Arbeit^[12] verwiesen, deren Voraussagen über den Einfluß von Elektronendonorsubstituenten jedoch im Widerspruch zu unseren Strukturbefunden [(1)/(3)] sind. Bei Zugrundelegung der polaren Form (A) werden sowohl die komplexbildenden Eigenschaften von Carbodiphosphoranen^[13a] als auch ihre mannigfaltigen organischen Reaktionen unmittelbar plausibel^[13b].

Eingegangen am 31. Januar 1979 [Z. 210]

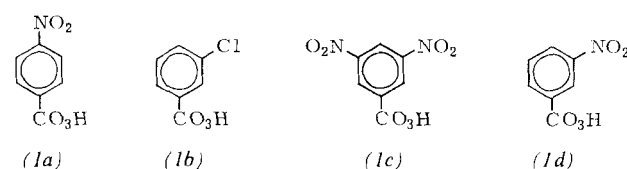
- [1] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, J. Am. Chem. Soc. 83, 3539 (1961).
- [2] a) C. N. Matthews, J. S. Driscoll, J. E. Harris, R. J. Wineman, J. Am. Chem. Soc. 84, 4349 (1962); J. S. Driscoll, D. W. Grisley, J. V. Pustinger, J. E. Harris, C. N. Matthews, J. Org. Chem. 29, 2427 (1964); J. I. Zink, W. C. Kaska, J. Am. Chem. Soc. 95, 7510 (1973); G. E. Hardy, J. C. Baldwin, J. I. Zink, W. C. Kaska, P. H. Lin, L. Dubois, ibid. 99, 3552 (1977); b) G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska, J. C. Baldwin, ibid. 100, 8001 (1978); c) J. I. Zink, Acc. Chem. Res. 11, 289 (1978).
- [3] A. T. Vincent, P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 617.
- [4] H. Schmidbaur, O. Gasser, J. Am. Chem. Soc. 97, 6281 (1975); H. Schmidbaur, O. Gasser, M. S. Hussain, Chem. Ber. 110, 3501 (1977).
- [5] E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, D. W. H. Rankin, O. Gasser, H. Schmidbaur, Chem. Ber. 110, 3508 (1977).
- [6] Aus Diethylether, nicht tribolumineszierend; monoklin, Raumgruppe $\text{C}2/c$, $a = 2203(3)$, $b = 1020(1)$, $c = 1029(1)$ pm, $\beta = 109.97(9)^\circ$, $V = 2172 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$; 983 Strukturfaktoren [$F_0 = 3.0 \sigma(F_0)$, $2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$]. Syntex P2₁/XTL, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator), $R = 0.069$.
- [7] a) M. S. Hussain, H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. B31, 721 (1976); b) H. P. Fritz, H. Gebauer, P. Friedrich, P. Ecker, R. Artes, U. Schubert, ibid. B33, 498 (1978).
- [8] H. Lumbroso, J. Curé, II.-J. Bestmann, J. Organomet. Chem. 161, 347 (1978).
- [9] Y. Dusausoy, J. Protas, P. Renaut, B. Gautheron, G. Tainturier, J. Organomet. Chem. 157, 167 (1978).
- [10] Nicht tribolumineszierend; $a = b = c = 1576(2)$ pm, Laue-Klasse m3.

- [11] R. D. Wilson, R. Bau, J. Am. Chem. Soc. 96, 7601 (1974); zit. Lit.
- [12] C. Glidewell, J. Organomet. Chem. 159, 23 (1978).
- [13] a) W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, J. Am. Chem. Soc. 96, 2847 (1974) und zit. Lit.; b) H. J. Bestmann, Angew. Chem. 89, 361 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 349 (1977).

Regio- und stereospezifische Hydroxylierungen alicyclischer Kohlenwasserstoffe mit substituierten Perbenzoesäuren

Von Walter Müller und Hans-Jörg Schneider^[*]

Selektive Alkanoxidationen $\text{RH} \rightarrow \text{ROH}$ durch Peroxycarbonsäuren besitzen neben synthetischem Interesse^[1] bisher vor allem Bedeutung als Modelle für Reaktionen von Monooxygenasen^[2]. Die Einwirkung von Trifluorperessigsäure auf Moleküle, die sekundäre und tertiäre C—H-Bindungen enthal-

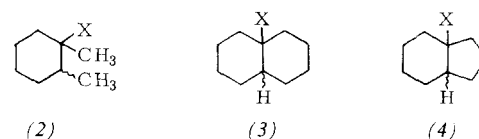


ten, führt zu Produktgemischen^[3], deren Entstehung auch unter schonenden Bedingungen nicht verhindert werden kann^[4]. Substituierte Perbenzoesäuren (1a)–(1d) mittlerer Acidität wandeln dagegen Kohlenwasserstoffe, z. B. (2)–(4), $\text{X} = \text{H}$, mit hoher Regioselektivität und unter Konfigurationserhaltung direkt in die Monohydroxyverbindungen (2)–(4), $\text{X} = \text{OH}$, um^[5] (Tabelle 1).

Tabelle 1. Hydroxylierungen der alicyclischen Kohlenwasserstoffe *cis*- und *trans*-(2) bis -(4), $\text{X} = \text{H}$, mit *p*-Nitroperbenzoesäure (1a) zu den Alkoholen *cis*- und *trans*-(2) bis -(4), $\text{X} = \text{OH}$.

	(2)	(3)	(4)
<i>trans</i> -Verbindungen, $\text{X} = \text{H} \rightarrow \text{X} = \text{OH}$			
Regiospezifität [a]	97	95	95
Stereospezifität [b]	97	100	95
<i>cis</i> -Verbindungen, $\text{X} = \text{H} \rightarrow \text{X} = \text{OH}$			
Regiospezifität [a]	98	96	96
Stereospezifität [b]	98,5	99	100

[a] Σ sek. + tert. Alkohole = 100%. [b] Konfigurationserhaltung in %.

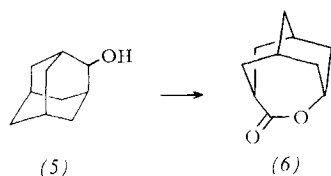


Die Geschwindigkeit der Reaktion wächst mit zunehmender Acidität der Persäure; dies und die deaktivierende Wirkung einer bereits in das Alkan eingeführten Hydroxygruppe indiziert den elektrophilen Charakter der Substitution. Eine mögliche Radikalnebenreaktion gibt sich z. B. durch Bildung von Chlorbenzol aus (1b) und eine dazu proportionale Herabsetzung der Regio- und Stereoselektivität zu erkennen; diese Nebenreaktion kann durch Zusatz von Jod (ca. 1 mg/ml) weitgehend inhibiert werden.

Sekundäre Hydroxygruppen werden unter den Reaktionsbedingungen über die intermediär entstehenden Ketone nach

[*] Prof. Dr. H.-J. Schneider, Dipl.-Chem. W. Müller
Fachrichtung Organische Chemie der Universität
D-6600 Saarbrücken 11

Bayer-Villiger oxidiert; so entsteht z. B. aus 2-Adamantol (5) das 4-Oxa-4-homo-5-adamantanon (6).



Hydroxygruppen können jedoch durch Acylierung leicht geschützt werden und dann ebenso wie andere elektronegative Substituenten zur Reaktionslenkung in Alkanen mit mehreren tertiären C—H-Bindungen dienen.

Arbeitsvorschrift

Synthese von *cis*-(3), X=OH: 20 g (0.145 mol) *cis*-(3), X=H, werden mit 20.3 g (0.108 mol) (1a) (Gehalt 98 %, iodometrisch) in 100 ml CHCl₃ 7 h und nach nochmaliger Zugabe von 20.3 g (0.108 mol) (1a) und 30 ml CHCl₃ weitere 16 h unter Rückfluß erwärmt. Nach Erkalten wird abfiltriert, der Filterkuchen mit 350 ml Ether extrahiert, die organische Phase mit 1 N NaOH und Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der nach Abdestillieren der Lösungsmittel verbleibende Rückstand enthält laut Gaschromatogramm 82 % *cis*-(3), X=OH. Durch Destillation in einen Säbelkolben (K_p=120–135°C/20 Torr) werden 15.6 g (69 %) *cis*-(3), X=OH, erhalten, die noch mit je 5 % Kohlenwasserstoff und Nebenprodukten verunreinigt sind.

Eingegangen am 9. Februar 1979 [Z 195]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 943-39-5 / (1b): 937-14-4 / (1c): 66358-48-3 / (1d): 2453-41-0 / *trans*-(2) (X=H): 6876-23-9 / *cis*-(2) (X=H): 2207-01-4 / *trans*-(2) (X=OH): 19879-12-0 / *cis*-(2) (X=OH): 19879-11-9 / *trans*-(3) (X=H): 493-03-7 / *cis*-(3) (X=H): 493-01-6 / *trans*-(3) (X=OH): 1654-87-1 / *cis*-(3) (X=OH): 3574-58-1 / *trans*-(4) (X=H): 3296-50-2 / *cis*-(4) (X=H): 4551-51-3 / *trans*-(4) (X=OH): 13366-91-1 / *cis*-(4) (X=OH): 13366-92-2 / (5): 700-57-2 / (6): 21898-84-0.

[1] Übersicht: G. A. Olah, D. G. Parker, N. Yoneda, *Angew. Chem.* 90, 962 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 909 (1978).

[2] V. Ullrich, *Angew. Chem.* 84, 689 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 701 (1972).

[3] N. C. Deno, N. Messer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 1051.

[4] H.-J. Schneider, W. Kropf, unveröffentlichte Versuche.

[5] Ähnliche Ergebnisse werden mit α -Halogenperoxycarbonsäuren erhalten (H.-J. Schneider, L. Wong, unveröffentlichte Versuche). Die Identität der Produkte wurde ¹³C-NMR-spektroskopisch gesichert.

Cyclobutadien-Metall-Komplexe als potentielle Zwischenstufen der Alkin-Metathese: Blitzthermolyse substituierter η^4 -Cyclobutadien- (η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplexe^[**]

Von John R. Fritch und K. Peter C. Vollhardt^[*]

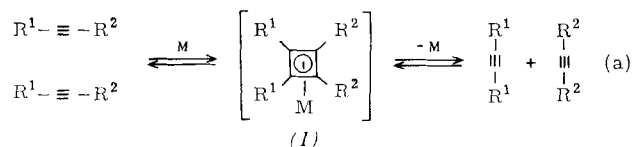
Der Mechanismus der Alkin-Metathese [Gl. (a)] ist Gegenstand von Kontroversen. Der Prozeß selbst wurde nur bei relativ hohen Temperaturen in der Gasphase^[1] und

[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, J. R. Fritch

Department of Chemistry, University of California, and the Materials and Molecular Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory Berkeley, California 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Division of Chemical Sciences, Office of Basic Energy Sciences, U. S. Department of Energy (Contract No. W-7405-Eng-48), der NSF, den NIH, der Chevron Research Company, der Pressure Chemical Corporation und den Silar Laboratories unterstützt. K. P. C. V. ist Fellow der A. P. Sloan Foundation (1976–1980) und Camille and Henry Dreyfus Teacher-Scholar (1978–1983); J. R. F. erhielt eine Regents' Predoctoral Fellowship (1977) und eine Gulf Oil Fellowship (1978).

in Lösung^[2] meistens an heterogenen Wolfram- und Molybdän-Katalysatoren beobachtet. Es gibt jedoch eine Fülle von Beispielen, bei denen das Endprodukt der Wechselwirkung eines Alkins mit einem Übergangsmetall von metathetisiertem oder „dichotomisiertem“ Ausgangsmaterial zu stammen scheint^[3]. Die logische Zwischenstufe (1) dieser Reaktion^[1] wird noch als unwahrscheinlich angesehen, da Cyclobutadien-Metall-Komplexe „ungewöhnlich stabil“ sind und überdies ihre thermische Zersetzung in kondensierter Phase keine Alkine ergibt^[4].



Wir fanden, daß 1. Cyclobutadien-cyclopentadienyl-cobalt-Komplexe sich beim Erhitzen in der Gasphase sauber in die ihnen zugrundeliegenden Alkine zersetzen, 2. diese Zersetzungen über intermediäre Bis(alkin)cobalt-Komplexe verlaufen müssen, 3. Rotation und Recyclisierung der komplexierten Alkine zu Cyclobutadienen mit der Dekomplexierung konkurrieren, und 4. das Cobaltatom sich in Diinliganden nicht von einer Dreifachbindung zur anderen verschiebt.

Die Blitzpyrolysen bei kurzen Kontaktzeiten (ca. 0.005 s) wurden wie früher beschrieben durchgeführt^[5]. Die Produktverhältnisse waren von der Menge des Ausgangsmaterials und vom Reinigen des Pyrolyserohrs vor erneuter Benutzung unabhängig. Dadurch wurden cobaltkatalysierte Wandeffekte ausgeschlossen, speziell sekundäre Wandeffekte. η^5 -Cyclopentadienyl- η^4 -tetraphenylcyclobutadien-cobalt (2)^[6] wurde bei 726°C pyrolysiert; bei 47% Umsatz wurden 89% Diphenylacetylen isoliert. In Tabelle 1 sind die Befunde bei der Pyrolyse der substituierten Diethylderivate (3)–(6) zusammengeestellt.

Es ist bemerkenswert, daß 1. die Cyclobutadien-Gruppierung sich mit nennenswerter Ausbeute in die entsprechenden Alkine umwandelt, 2. Verbindung (3) – wie die Kontrollpyrolyse von (5) ergab – überwiegend über intermediäres (5) zerfällt, und zwar durch die weniger Energie erfordernde „Diethinylcyclobutadien-Umlagerung“^[5a], 3. die freie Aktivierungsenergie^[8] für die Zersetzung von (2) und (4)–(6) ($\Delta G^* \approx 47$ –50 kcal/mol) beträchtlich höher als für die Umlagerung (3) \rightarrow (5) ist ($\Delta G^* = 37$ kcal/mol), doch wesentlich kleiner als die Energie der Cp—Co-Bindung (64 kcal/mol)^[9], und 4. eine beispiellose gegenseitige Umlagerung (aber keine vollständige Äquilibrierung) der ursprünglichen Cyclobutadien-Komplexe beobachtet wird.

Die Reproduzierbarkeit der Daten, das Fehlen von Wandeffekten, die bekannte Stabilität von freiem Cyclobutadien unter den Bedingungen der Blitzpyrolyse^[10] sogar oberhalb 800°C und die bimolekulare Reaktionen ausschließenden niedrigen Drücke^[11] legen den in Schema 1 angegebenen Reaktionsverlauf nahe.

Das Isomer (3) pyrolysiert über (5) und die postulierten Komplexe (9) und (11) zu den beobachteten Hauptprodukten (8) bzw. (12). Das neue Cyclobutadien-Isomer (6) entsteht aus (9) durch Rotation und Recyclisierung. Das Fehlen von Bis(trimethylsilyl)ethin deutet auf eine relativ hohe Aktivierungsenergie für die Zersetzung von (3) auf diesem Weg. Der Nachweis kleiner Mengen (4) zeigt, daß (3) die Zwischenstufe (7) erreichen kann. Das Isomer (4) setzt sich über (7) vor allem zu Trimethylsilylbutadien (8) um. (7) kann auch zu (3) recyclisieren, das sich seinerseits schnell durch Diethinylcyclobutadien-Umlagerung^[5a] in (5) und dessen Zersetzungsprodukte umwandelt. Die Anwesenheit von Spuren (6) zeigt die Möglichkeit, innerhalb der Zeitskala eines solchen Experiments zwei Öffnungs-Rotations-Recyclisierungssequen-