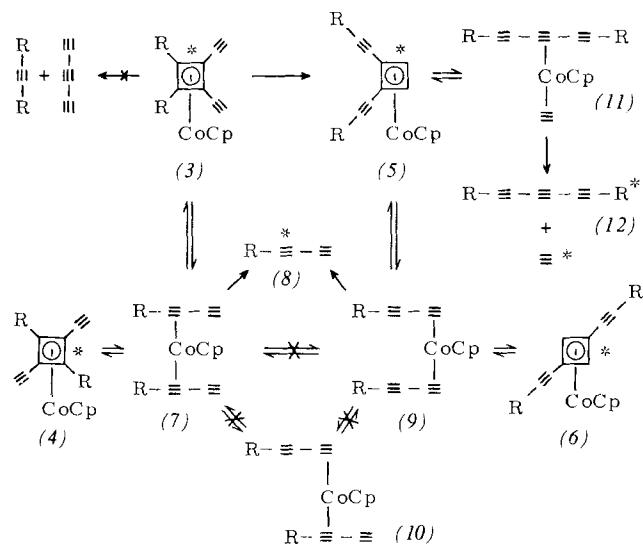


Tabelle 1. Alkine durch Zersetzung der Cyclobutadien-Komplexe (3) (6).

Ausgangs- stoff	T [°C]	[c]	Ausbeute [%] [a, d, f]					
			(3) [e]	(4)	(5)	(6) [g]	(8)	(12)
(3) [b, e]	775	[h]	[h]	1.9	0.41	32.0	18.3	
	702	[h]	0.04	17.3	1.5	20.5	12.0	
	675	[h]	0.04	32.1	2.0	16.3	9.8	
(4) [b, i]	780	[h]	0.29	0.06	[h]	74.8	1.1	
	682		0.03	17.8	1.1	0.07	59	0.58
	652		0.04	34.7	1.2	0.06	43.7	0.16
	640		0.13	49.2	1.7	0.05	31.9	0.20
(5)	676	[h]	0.02	34.8	2.90	17.4	11.9	
(6)	701	≤ 0.03	[h]	7.17	30.71	30.9	5.70	

[a] Im Pyrolyserohr bildete sich ein Cobaltspiegel. Acetylen Spuren wurden (unvollständig) bei allen Reaktionen abgesaugt. Als Zersetzungprodukte der Cyclopentadienylgruppe wurden isoliert und identifiziert: Cyclopentadien, Dihydrofulvalene und Naphthalin [7]. Cyclobutadien-Dimere wurden nicht gefunden. [b] Diese Ausgangsstoffe, die beim Stehen polymerisieren, wurden vor jedem Versuch chromatographisch gereinigt. [c] In der Mitte des Rohres. [d] Durch GC- und NMR-Integration bestimmt. Die unvollständige Massenbilanz kommt durch Polymerbildung am Eingang und am Ausgang des Ofens zustande. [e] (3) wandelt sich durch Diethylnylcyclobutadien-Umlagerung in (5) um [5a]. [f] Die Abwesenheit von Butadien, Hexatrien, Trimethylsilyl-ethin, Trimethylsilylhexatrien, Bis(trimethylsilyl)ethin und Bis(trimethylsilyl)butadien wurde durch FID-GC und GC/MS gesichert. [g] Identifiziert durch GC/MS und unabhängige Synthese (Lithierung, anschließend Trime-thylsilylierung von 1,3-Diethylnylcyclobutadien(cyclopentadienyl)cobalt [5a]): (6): gelbe Kristalle,  $F_p = 156-158^\circ\text{C}$ ; MS:  $m/e = 368 (M^+, 100\%)$ , 124 ( $\text{C}_5\text{Co}$ , 54 %);  $^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 4.97$  (s, 5H), 5.45 (s, 2H), 9.81 (s, 18H); IR:  $2135\text{ cm}^{-1}$  ( $\equiv\text{C}$ ). [h] Durch GC/MS und FID-GC nicht nachweisbar. [i] (4) wurde fälschlicherweise als unter den Pyrolysebedingungen bis  $700^\circ\text{C}$  stabil beschrieben [5a]; korrekt ist:  $600^\circ\text{C}$ .

Schema 1. Pyrolyse der Verbindungen (3)-(6). R = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; \* = nachgewiesene Verbindung.

zen zu durchlaufen. Die Zersetzung von (6) ergibt Produkte, die in dieses Bild passen und erneut auf die Zwischenstufen (9) und (11) deuten.

Die Beobachtung, daß die Ausbeute an (8) immer viel größer als die Ausbeute an (6) [aus (3) oder (5)] und an (5) [aus (4) oder (6)] ist, zeigt, daß die Dekomplexierung leichter als die Recyclisierung verläuft. Aus dem Fehlen anderer Cyclobutadien-Isomere und deren Alkin-Endprodukten in den Pyrolysaten von (3)-(6) (siehe Tabelle 1, Fußnote [f]) ist zu schließen, daß Diacetylen-Verschiebungen [z. B. (7) ⇌ (9), (9) ⇌ (10) etc.] unwahrscheinlich sind. Schema 1 legt nahe,

dass Cyclobutadien-Metall-Komplexe potentielle Zwischenstufen der Alkin-Metathese sind.

Eingegangen am 29. Januar 1979 [Z 202a]

#### CAS-Registry-Nummern:

(3): 67378-02-3 / (4): 67378-01-2 / (5): 67378-03-4 / (6): 69991-02-2 / (8): 4526-06-1 / (12): 21752-86-3.

- [1] F. Pennella, R. L. Banks, G. C. Bailey, Chem. Commun. 1968, 1548; A. Mortreux, M. Blanchard, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 1641; J. A. Moulijn, H. J. Reitsma, C. Boelhouwer, J. Catal. 25, 434 (1972); H. Höcker, R. Musch, Makromol. Chem. 176, 3117 (1975).
- [2] A. Mortreux, M. Blanchard, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 786; A. Mortreux, M. Blanchard, Metathesis Symposium, Mainz, Jan. 1976; A. Mortreux, F. Petit, M. Blanchard, Tetrahedron Lett. 1978, 4967, zit. Lit.
- [3] Siehe z. B. U. Krügerke, W. Hübel, Chem. Ber. 94, 2829 (1961); W. Hübel, R. Merényi, J. Organomet. Chem. 2, 213 (1964); A. J. Hubert, J. Chem. Soc. C 1967, 1984; G. M. Whitesides, W. J. Ehmann, J. Am. Chem. Soc. 91, 3800 (1969); H. Dietl, H. Reinheimer, J. Moffat, P. M. Maitlis, ibid. 92, 2276 (1970); R. B. King, I. Haiduc, C. W. Earenson, ibid. 95, 2508 (1973), zit. Lit.; H. B. Chin, R. Bau, ibid. 95, 5068 (1973); H. Hoberg, R. Krause-Göing, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Angew. Chem. 89, 179 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 183 (1977), zit. Lit.; R. B. King, Ann. N. Y. Acad. Sci. 293, 135 (1977); E. Sappa, A. Tiripicchio, A. M. M. Lanfredi, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 552.
- [4] P. M. Maitlis, Adv. Organomet. Chem. 4, 95 (1966); R. C. Dickson, P. J. Fraser, ibid. 12, 323 (1974); A. Efraty, Chem. Rev. 77, 691 (1977). Bei der einzigen Gasphasenuntersuchung pyrolysierte Tricarbonylcyclobutadien-eisen zu einer komplexen Mischung: E. Hedaya, I. S. Krull, R. D. Miller, M. E. Kent, P. F. D'Angelo, P. Schissel, J. Am. Chem. Soc. 91, 6880 (1969).
- [5] a) J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc. 100, 3643 (1978); b) K. P. C. Vollhardt, L. S. Yee, ibid. 99, 2010 (1977); A. J. Barkovich, E. S. Strauss, K. P. C. Vollhardt, ibid. 99, 8321 (1977).
- [6] M. D. Rausch, R. A. Genetti, J. Org. Chem. 35, 3888 (1970).
- [7] E. Hedaya, Acc. Chem. Res. 2, 367 (1969).
- [8] Freie Aktivierungsenergien (Fehlergrenze  $\pm 2\text{ kcal/mol}$ ) wurden anhand vier bekannter Gasphasenpyrolysen (von Cyclopentadien-Dimer, Norbornen, Cycloheptatrien und 1,4-Cyclohexadien) als Standard abgeschätzt, um die Kontaktzeiten als Funktion von Temperatur und Molekulargewicht zu bestimmen.
- [9] J. A. Connor, Top. Curr. Chem. 71, 71 (1977).
- [10] E. Hedaya, R. D. Miller, D. W. McNeil, P. F. D'Angelo, P. Schissel, J. Am. Chem. Soc. 91, 1875 (1969).
- [11] G. Seybold, Angew. Chem. 89, 377 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 365 (1977).

#### 1,2,4,5-Tetrahydro-dicyclobuta[b,e]pyridin<sup>\*\*</sup>

Von Alaric Naiman und K. Peter C. Vollhardt<sup>†</sup>

Es ist vielfach versucht worden, anellierte benzoide Kohlenwasserstoffe mit gespannten Ringen zu synthetisieren, um Bindungsfixierung oder andere Störungen des aromatischen Zustandes beobachten zu können. Bis jetzt liegen erst spärliche Hinweise auf fixierte Bindungen vor<sup>[11]</sup>. Die verringerte Aromatizität von Pyridin (zu 21 kcal/mol abgeschätzt)<sup>[21]</sup> gegenüber Benzol legt nahe, daß Pyridin sich eher als Benzol in Verbindungen mit lokalisierten Bindungen umwandeln läßt. Diese Überlegungen werden durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Cyclobuta[b]- und Cyclobuta[c]pyridin<sup>[31]</sup> gestützt. Wir berichten über die Synthese von (2), dem bisher am stärksten gespannten anellierten Pyridin.

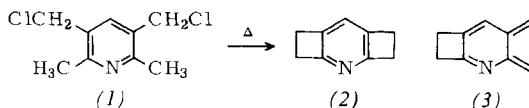
Die Blitzpyrolyse ( $800^\circ\text{C}/10^{-4}\text{ Torr}$ ) des Dichlorids (1)<sup>[4]</sup> verläuft unter doppelter HCl-Eliminierung<sup>[51]</sup>; durch basische

[\*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, A. Naiman

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) und den NIH (CA 20713) unterstützt. K. P. C. V. ist Fellow der A. P. Sloan Foundation (1976-1980) und Camille and Henry Dreyfus Teacher-Scholar (1978-1983); A. N. erhielt eine Regents' Fellowship (1977-1979).

Aufarbeitung erhält man das Pyridin (2) in ca. 50% Ausbeute. Fraktionierende Sublimation ( $40^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  Torr) zur Trennung von (2) und (1) ergibt farblose Kristalle,  $\text{Fp} = 117.5\text{--}118.5^{\circ}\text{C}$ . Die Struktur wurde aus den Spektren und den chemischen Eigenschaften abgeleitet<sup>[6]</sup>.



Die Umsetzung von (2) mit Bis(trimethylsilyl)acetylen ohne Lösungsmittel ( $200^{\circ}\text{C}$ , 12 h) mit anschließender Oxidation mit Dichlordicyan-p-benzochinon (in Benzol,  $80^{\circ}\text{C}$ , 2 h) ergab nach Desilylierung (konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $80^{\circ}\text{C}$ , 1 min) Acridin.

Die Isolierung von (2) unter Bedingungen, die günstig für die Einstellung des Gleichgewichts mit dem ringoffenen „o-Lutidiylen“ (3) sind, legt eine beträchtliche restliche Aromatizität in (2) nahe. Diese geht auch aus den NMR-Daten und dem Elektronenspektrum hervor: es zeigt im Vergleich mit Spektren bisanellierte Modellverbindungen erwartungsgemäß bathochrome Verschiebungen und größere Extinktionskoeffizienten<sup>[7]</sup>. Die beträchtliche Ringspannung in (2) wird sowohl durch die chemischen Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum als auch durch die  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplungskonstanten widergespiegelt<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 2. Februar 1979 [Z 202b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 69961-31-5 / (2): 69961-32-6 / (3): 69961-33-7.

- [1] Neuere Arbeiten: C. Santiago, R. W. Gandour, K. N. Houk, W. Nutakul, W. E. Cravey, R. P. Thummel, J. Am. Chem. Soc. 100, 3730 (1978); R. P. Thummel, W. Nutakul, J. Org. Chem. 42, 300 (1977); 43, 3170 (1978); D. Davalian, P. J. Garratt, M. M. Mansuri, J. Am. Chem. Soc. 100, 980 (1978); P. Perkins, K. P. C. Vollhardt, Angew. Chem. 90, 648 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 615 (1978).
- [2] M. J. S. Dewar, A. J. Harget, N. Trinajstic, J. Am. Chem. Soc. 91, 6321 (1969); G. Häfeling, L. Steinmann, Angew. Chem. 89, 48 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 47 (1977).
- [3] R. P. Thummel, D. K. Kohli, J. Org. Chem. 43, 4882 (1978).
- [4] B. M. Mikhailov, T. K. Kozminskaya, Zh. Obshch. Khim. 26, 2042 (1956); Chem. Abstr. 51, 5072 (1957).
- [5] R. Gray, L. G. Harruff, J. Krymowski, J. Peterson, V. Boekelheide, J. Am. Chem. Soc. 100, 2892 (1978); P. Schiess, M. Heitzmann, Helv. Chim. Acta 61, 844 (1978).
- [6] MS:  $m/e = 131.0732$  (ber. 131.0735,  $M^+$ , 84%), 130 (100%), 91 (25%), 65 (42%), 51 (21%), 39 (25%);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.96$  (br. s, 1 H), 3.30 (m, 4 H), 2.98 (m, 4 H);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.8$  (t,  $J_{\text{C}-\text{H}} = 139.9$  Hz), 34.2 (t, 138.6 Hz), 124.4 (d, 163.5 Hz), 138.6, 161.7; UV (95% Ethanol):  $\lambda_{\text{max}} = 286$  nm sh ( $\lg \epsilon = 3.94$ ), 289 (3.97), 292 sh (3.95), 299 sh (3.74); IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu_{\text{max}} = 2980, 2937, 1599, 1369, 1244, 905$  cm $^{-1}$ .
- [7] R. P. Thummel, D. K. Kohli, J. Org. Chem. 42, 2743 (1977).
- [8] Anmerkung bei der Korrektur (23. Apr. 1979): Eine unabhängige Synthese von (2) wurde soeben veröffentlicht: R. P. Thummel, D. K. Kohli, Tetrahedron Lett. 1979, 143.

## Cyanohalogenophosphate(III) – hypervalente Anionen mit $\lambda^5$ -Phosphor(III)<sup>[\*\*]</sup>

Von Alfred Schmidpeter und Franz Zwaschka<sup>[\*]</sup>

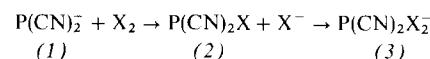
Zu den typischen Reaktionen der Halogenid-Ionen  $X^-$  zählt ihre Vereinigung mit einem Halogen-Molekül  $X_2$  zu den linearen Trihalogenid-Ionen  $X_3^-$ . Sind unterschiedliche Halogene X beteiligt, so bildet das elektropositivere das Mittelglied<sup>[2]</sup>. Das Dicyanophosphid-Ion (1) addiert in Einklang mit dem postulierten Pseudohalogencharakter<sup>[1]</sup> bei Raumtemperatur Brom und Iod zu Anionen (3) vom  $X_3^-$ -Typ mit  $\text{P}(\text{CN})_2$

[\*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. F. Zwaschka  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[\*\*] 2. Mitteilung über Cyanphosphorverbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. Mitteilung: [1].

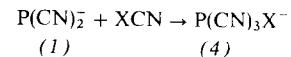
als Mittelglied. Diese hypervalenten Anionen sind Dicyanodihalogenophosphate(III). Ihre Kronenether-Natriumsalze lassen sich kristallin isolieren.

Die oxidative Halogenaddition an (1) kann zumindest formal in zwei Schritte zerlegt werden:

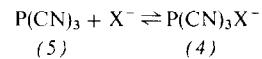


Dabei überrascht, daß die Reaktion nicht bloß zum Dicyanohalogenphosphan (2), sondern zum hypervalenten (3) führt<sup>[3]</sup>. Auch in Lösung ist (3),  $\text{X} = \text{Br}$  oder  $\text{I}$ , dissoziationsstabil, wie die charakteristische Hochfeldverschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals (siehe Tabelle 1) zeigt. Die Chloraddition an (1) ergibt unter den gleichen Bedingungen nur (2),  $\text{X} = \text{Cl}$ .

Verwendet man zur Addition anstelle der Halogene Brom oder Iodcyan, so entstehen die Tricyanohalogenophosphate(III) (4),  $\text{X} = \text{Br}$  bzw.  $\text{I}$ :



Diese Ergebnisse legten nahe, daß Phosphortricyanid (5)  $\cong$  (2),  $\text{X} = \text{CN}$ , Halogenid-Ionen zu den hypervalenten Anionen (4) aufnimmt:



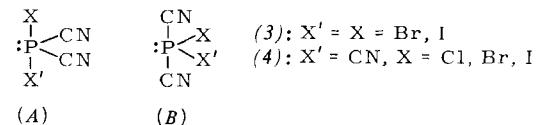
Tatsächlich reagiert (5) mit Kronenether-Natriumchlorid, -bromid und -iodid unter Bildung NMR-spektroskopisch mobiler Gleichgewichte zu (4). Dabei fällt die chemische Verschiebung  $\delta^{31}\text{P}$  mit der Halogenidzugabe bis zum Äquivalenzpunkt linear, darüber hinaus aber nicht mehr nennenswert ab. Alle Gleichgewichte (d. h. auch das für  $\text{X} = \text{Cl}$ ) liegen also weit auf der rechten Seite, und alle drei Kronenether-Natriumsalze können auch kristallin isoliert werden.

Tabelle 1.  $\delta^{31}\text{P}$ -Daten der Verbindungen (2), (3) und (4) (in Tetrahydrofuran, Standard  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

X	(2)	(3)	(4)
Cl	-32	-33.5 [4]	-176
Br	-	-64.2 [4]	-182
I	-	-115.8 [4]	-164

Ungeachtet des Interesses, das hypervalenten Phosphor(III)-Verbindungen als Substitutionszwischenstufen zukommt<sup>[5]</sup>, gibt es über ihre Geometrie keine sichere Kenntnis. Obwohl also auch nicht feststeht, inwieweit in (3) und (4) das freie Elektronenpaar am Phosphor stereochemisch wirksam ist, nehmen wir für (3) und (4) eine (pseudo)-trigonal-bipyramidal Ligandenanordnung an. Die vCN-Werte zeigen jedenfalls keine stärkere Ladungsübernahme der CN-Gruppen als in (1) an.

Für die Verteilung der Liganden bestehen die Möglichkeiten (A) und (B).



Da in den IR-Spektren (Festsubstanz) allgemein zwei CN-Banden auftreten, ist (B) auszuschließen. In Alternative (A) bleibt die gewinkelte  $\text{P}(\text{CN})_2$ -Anordnung von (1) erhalten; (A) entspricht der linearen Struktur eines Trihalogenids und ist insbesondere mit der Struktur von  $(\text{SeCN})_3$  in Einklang<sup>[2]</sup>.