

Schema 1. a: Quecksilberhochdrucklampe, Quarzapparatur, 4 h, -60 °C; Chromatographie an Silicagel mit Ether/Pentan (1:3); 31% (7),  $R_F = 0.56$ , 21% (8),  $R_F = 0.58$ . – b: LiAlH<sub>4</sub>, Ether, 3 h, 42 °C (83%). – c: LiAlH<sub>4</sub>, Ether, 3 h, 42 °C (90%). – d: MeSO<sub>2</sub>Cl, Pyridin, Dimethylaminopyridin (DMAP) [9], 8 h, 20 °C (86%). – e: KF, [18]Krone-6, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 4 h, 20 °C (78/76%). – f: MeSO<sub>2</sub>Cl, Pyridin, DMAP [9], 100 h, 20 °C (68%). Die Ausbeuten beziehen sich auf isolierte und analysenreine Produkte.

Unter den Reaktionsbedingungen isomerisierte (3) auch nach 48 h nicht. Behandlung von (3) mit Kalium-*tert*-butanolat führte dagegen zu einem 1:4-Gemisch von (3) und (4). Die Strukturen von (3) und (4) sind in Einklang mit den analytischen Daten (vgl. <sup>[10]</sup>).

Versuche mit anderen nucleofugen Gruppen verliefen weniger einheitlich. So ergab (9) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid/Pyridin direkt zu 50% das Fragmentierungsprodukt (3) und zusätzlich 35% (10); aus (11) wurden 46% (3) und 35% (13) erhalten. Es ist anzunehmen, daß primär wenigstens teilweise die Trifluormethansulfonate entstanden sind, die durch nucleophilen Angriff des ebenfalls gebildeten Trifluormethansulfonat-Ions an der Silylgruppe zu (3) fragmentieren. Bei dieser Reaktion freigesetzter Trifluormethansulfinsäure-trimethylsilylester könnte dann nicht umgesetztes (9) bzw. (11) zu (10) bzw. (13) silylieren.

- [2] Beispiele aus dem Bereich der Naturstoffsynthese sind u. a.: E. J. Corey, R. B. Mitra, H. Uda, J. Am. Chem. Soc. 86, 485 (1964); R. Zurflüh, E. N. Wall, J. B. Sidall, J. A. Edwards, ibid. 90, 6224 (1968).
- [3] Durch Doppelfragmentierung ist auch ein Zugang zu Makroliden möglich: a) D. Sternbach, M. Shibuya, F. Jaisli, M. Bonetti, A. Eschenmoser, Angew. Chem. 91, 670 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 634 (1979); b) M. Shibuya, F. Jaisli, A. Eschenmoser, ibid. 91, 672 (1979) bzw. 18, 636 (1979); c) siehe Zitat 3 in [3a].
- [4] a) G. Kinast, L.-F. Tietze, Chem. Ber. 109, 3626 (1976); b) L.-F. Tietze, G. Kinast, H. C. Uzar, Angew. Chem. 91, 576 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 541 (1979).
- [5] B. D. Challand, H. Hikino, G. Kornis, G. Lange, P. de Mayo, J. Org. Chem. 34, 794 (1969).
- [6] Die fluoridinduzierte Fragmentierung einer Trimethylsilyl-Kohlenstoffverbindung wurde bereits beschrieben: H. Gerlach, Helv. Chim. Acta 60, 3039 (1977).
- [7] W. Vichnewski, J. Org. Chem. 42, 3910 (1977), zit. Lit.
- [8] a) Die relative Konfiguration an C-3 in (9) und (11) wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch unter Verwendung des Verschiebungssagens Yb(fod)<sub>3</sub> bestimmt; b) die isomeren Methansulfonate (2) und (12) zersetzen sich in reiner Form bei Raumtemperatur. Nach 48 h konnte aus dem schwarzen Öl mit 16% Ausb. ein Gemisch von (3) und (4) isoliert werden.
- [9] G. Hofle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, Angew. Chem. 90, 602 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 569 (1978).
- [10] <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): (3):  $\delta = 5.56$  (m, 7-H), 3.55 [m,  $J_{3a,8a} = 9.5$  Hz (durch Entkopplungsexperiment ermittelt, Einstrahlung bei  $\delta = 1.63$ ), 3a-H], 2.77 (m, 8a-H), 2.55 (br. s, 5-H<sub>2</sub>), 1.70 (s, CH<sub>3</sub>), 2.40–1.30 (m, 8 aliphat. H). (4):  $\delta = 5.56$  (m, 7-H), 3.04 (m, 3a-H), 2.95–2.65 (m, 8a-H), 2.39 (br. s, 5-H<sub>2</sub>), 1.78 (s, CH<sub>3</sub>), 2.40–1.30 (m, 8 aliphat. H).
- [11] Synthese durch Umsetzung von *trans*-(2-Hydroxycyclopentylmethyl)-*p*-toluolsulfonat [4a] mit Trimethylsilylchlorid in Pyridin/Ether; Ausb. 82%.

### Die Diagonalwechselwirkung im Vierring. Experimenteller Nachweis einer dominierenden circumanularen Konjugation: 5,6-Dimethylenbicyclo[2.1.1]hexan<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans-Dieter Martin, Mirjana Eckert-Maksić und Bernhard Mayer<sup>[\*]</sup>

Professor Alfred Roedig zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Diagonalwechselwirkung im Vierring mit ihren chemischen<sup>[11]</sup> und spektroskopischen<sup>[21]</sup> Konsequenzen ist eine der interessantesten Transanularbeziehungen. Aus UV- und

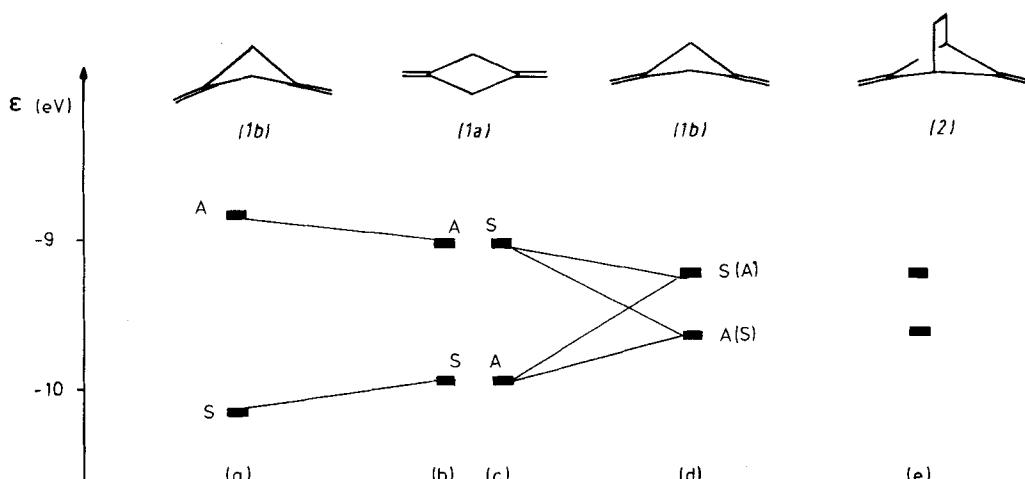


Abb. 1. Orbitalkorrelationsdiagramm. (a)–(e) siehe Text.

Der Anwendungsbereich der beschriebenen Fragmentierungsreaktion scheint auf gespannte cyclische Systeme beschränkt zu sein. So setzt sich der Silylether (5)<sup>[11]</sup> mit Kaliumfluorid/[18]Krone-6 innerhalb von 24 h bei 20 °C nicht um.

Eingegangen am 13. Mai 1980 [Z 568]

[1] C. A. Grob, P. W. Schiess, Angew. Chem. 79, 1 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 1 (1967); C. A. Grob, ibid. 81, 543 (1969) bzw. 8, 535 (1969), zit. Lit.

[\*] Prof. Dr. H.-D. Martin, Dipl.-Chem. B. Mayer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg  
Dr. M. Eckert-Maksić  
z. Zt. Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[\*\*] 37. Mitteilung über Kleine Ringe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. Dr. R. Gleiter für die Bereitstellung des PE-Spektrometers. – 36. Mitteilung: H.-D. Martin, C. Heller, B. Mayer, H.-D. Beckhaus, Chem. Ber. 113, 2589 (1980).

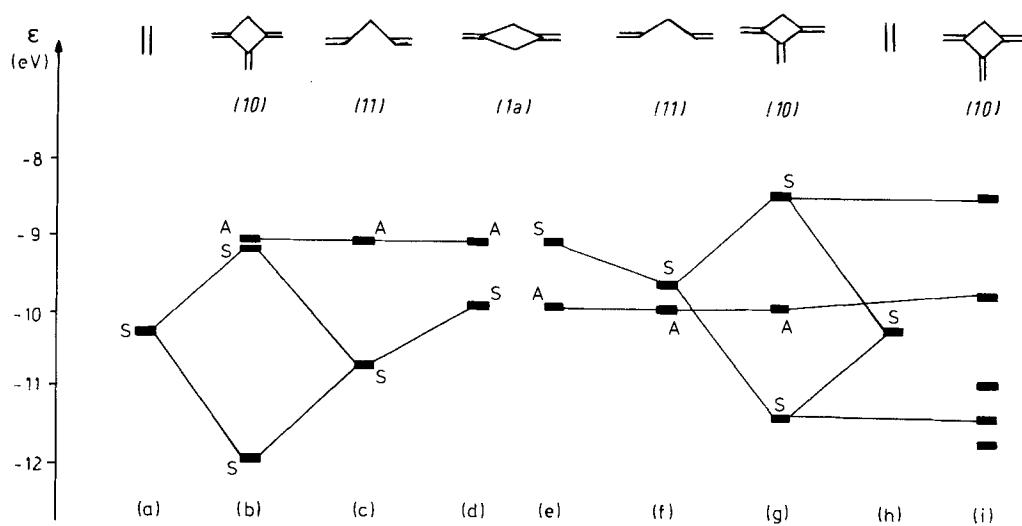


Abb. 2. Orbitalkorrelationsdiagramm. (a)–(i) siehe Text.

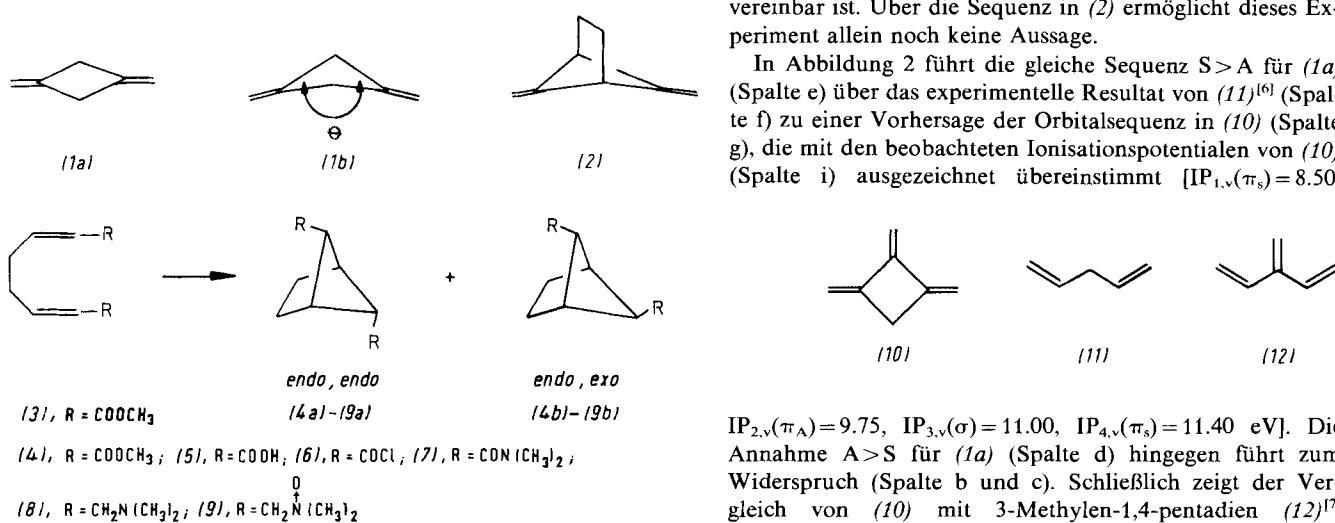
PE-spektroskopischen Untersuchungen haben Vala und Klessinger (vgl. [2]) auf einen erheblichen Anteil an through-bond-Kopplung (circumanulare Konjugation) in 1,3-di- $\pi$ -substituierten Cyclobutanen geschlossen. Wir berichten hier über eine experimentelle Bestimmung der Orbitalsequenz in planarem 1,3-Dimethylencyclobutan (1a) unter Verwendung der Referenzverbindungen (2), (10)<sup>[3]</sup> und (12), wobei im Fall von (10) ein von Heilbronner<sup>[4]</sup> vorgeschlagenes Verfahren benutzt wurde.

Die Aufspaltung der ersten beiden Ionisationspotentiale von (1a)<sup>[2]</sup> kann nicht unabhängig vom Diederwinkel  $\theta$  sein. Eine Verkleinerung von  $\theta$  wie in (1b) hat aber unterschiedliche Konsequenzen, je nachdem, ob die Sequenz S > A (circumanular) oder A > S (transanular) in (1a) vorherrscht. Im ersten Fall ist eine Verkleinerung der Aufspaltung, im zweiten Fall eine Vergrößerung zu erwarten (Abb. 1, Spalte a–d). Die PE-spektroskopische Untersuchung von (2), dessen Di-

ederwinkel am Modell 130° beträgt, kann eine Antwort auf diese Frage geben.

(3) wird photochemisch zu einem Gemisch (35:65) aus (4a) und (4b) cyclisiert<sup>[5]</sup>. Verseifung (KOH/CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O) und Umsetzung mit Thionylchlorid ergeben – über durch fraktionierende Kristallisation trennbare Carbonsäuren (5a)/(5b) – die Säurechloride (6a)/(6b) (1:3). Mit Dimethylamin (Ether, 0°C) werden (7a)/(7b) und daraus (LiAlH<sub>4</sub>, Tetrahydrofuran) die gaschromatographisch separierbaren Amine (8a) und (8b) erhalten. Oxidation (30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, Raumtemperatur) führt zu den wasserhaltigen Aminoxiden (9a)/(9b), die bei 120°C/12 Torr entwässert werden und bei 180°C/12 Torr das Dien (2) ergeben (Ausb. 40–55%). Tabelle 1 enthält <sup>1</sup>H-NMR-Daten. Die ersten beiden Ionisationspotentiale von (2) (IP<sub>1,v</sub> = 9.25, IP<sub>2,v</sub> = 9.65 eV, Abb. 1, Spalte e) zeigen, daß nur die Sequenz S > A in (1a) (Spalte c) mit dem experimentellen Befund (Spalte e) vereinbar ist. Über die Sequenz in (2) ermöglicht dieses Experiment allein noch keine Aussage.

In Abbildung 2 führt die gleiche Sequenz S > A für (1a) (Spalte e) über das experimentelle Resultat von (11)<sup>[6]</sup> (Spalte f) zu einer Vorhersage der Orbitalsequenz in (10) (Spalte g), die mit den beobachteten Ionisationspotentialen von (10) (Spalte i) ausgezeichnet übereinstimmt [IP<sub>1,v</sub>( $\pi_s$ ) = 8.50,



IP<sub>2,v</sub>( $\pi_A$ ) = 9.75, IP<sub>3,v</sub>( $\sigma$ ) = 11.00, IP<sub>4,v</sub>( $\pi_s$ ) = 11.40 eV]. Die Annahme A > S für (1a) (Spalte d) hingegen führt zum Widerspruch (Spalte b und c). Schließlich zeigt der Vergleich von (10) mit 3-Methylen-1,4-pentadien (12)<sup>[7]</sup>

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-Chemische Verschiebungen.

Verb.	Solvans	CH <sub>2</sub> (2, 3)	CH (1, 4)	CH <sub>2</sub> <sup>endo</sup> <sub>(5,6)</sub>	CH <sub>2</sub> <sup>endo</sup> <sub>(5)</sub>	CH <sub>3</sub> —N	CH <sub>2</sub> —N
(2)	CCl <sub>4</sub>	1.65 (bs)	3.03 (m)	4.33 (bs), =CH <sub>2</sub>	—	—	—
(5a)	D <sub>2</sub> O	1.70 (m)	2.90–3.10 (m)	2.55 (m)	—	—	—
(5b)	D <sub>2</sub> O	1.70 (m)	2.90–3.10 (m)	3.25 (m)	2.25 (s)	—	—
(6a)	CDCl <sub>3</sub>	2.20–2.30 (m)	3.65 (m)	3.10 (m)	—	—	—
(6b)	CDCl <sub>3</sub>	2.20–2.30 (m)	3.65 (m)	3.90 (m)	3.00 (s)	—	—
(7a)	CDCl <sub>3</sub>	1.70 (m)	≈ 2.90 (m)	2.30 (m)	—	2.85, 3.00 (s)	—
(7b)	CDCl <sub>3</sub>	1.57–2.00 (AA'BB')	≈ 2.98 (m)	3.05 (m)	2.17 (s)	2.87, 2.96, 3.00	—
(8a)	CDCl <sub>3</sub>	1.50 (m)	1.90–2.43 (m)	1.33–1.83 (m)	—	2.18	1.90–2.43 (m)
(8b)	CDCl <sub>3</sub>	1.58 (m)	1.87–2.67 (m)	1.23–1.80 (m)	2.20	—	1.87–2.67 (m)

[ $\text{IP}_{1,\nu}(\pi_s) = 8.80$ ,  $\text{IP}_{2,\nu}(\pi_A) = 9.95$  eV], daß die in Abbildung 1 und 2 abgeleitete Sequenz von (10) mit der des strukturverwandten Triens (12) sehr gut in Einklang ist. Alle drei Referenzverbindungen (2), (10) und (12) demonstrieren, daß in (1a) die circumanulare through-bond-Konjugation (Sequenz S > A) über die transanulare through-space-Wechselwirkung (Sequenz A > S) dominiert<sup>[8]</sup>.

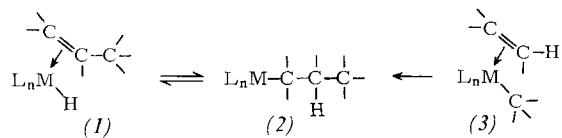
Eingegangen am 19. März 1980 [Z 569]

- [1] M. Horner, S. Hüning, J. Am. Chem. Soc. 99, 6120 (1977); J. Harnisch, G. Szeimies, Tetrahedron Lett. 1978, 247; S. Mazur, A. H. Schröder, M. Weiss, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 262; M. Dagonneau, P. Metzner, J. Vialle, Tetrahedron Lett. 1973, 3675.
- [2] P. Hemmersbach, M. Klessinger, P. Bruckmann, J. Am. Chem. Soc. 100, 6344 (1978); J. M. Behan, R. A. W. Johnstone, J. J. Worman, T. P. Fehlner, J. Mol. Struct. 40, 151 (1977); R. Spafford, J. Baiardo, J. Wrobel, M. Vala, J. Am. Chem. Soc. 98, 5217, 5225 (1976); M. Simonetta, S. Carra, Tetrahedron Lett. 1965, 913; J. J. Wormann, E. A. Schmidt, E. S. Olson, R. D. Schultz, Spectrochim. Acta A 32, 1415 (1976).
- [3] H.-D. Martin, B. Mayer, Tetrahedron Lett. 1979, 2351.
- [4] E. Heilbronner, Isr. J. Chem. 10, 143 (1972); E. Heilbronner, H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta 55, 1490 (1972).
- [5] J. R. Scheffer, R. A. Wostradowski, J. Org. Chem. 37, 4317 (1972).
- [6] J. C. Bünzli, A. J. Burak, D. C. Frost, Tetrahedron 29, 3735 (1973).
- [7] Synthese von (12): 1,2,3-Propantricarbonsäure wird über das Trichlorid, Tris(dimethylamid), Tris(dimethylamin) in das entsprechende quartäre Ammoniumhydroxid umgewandelt und dieses bei 180 °C/12 Torr thermolysiert. Synthese durch Esterpyrolyse: W. Bailey, J. Am. Chem. Soc. 77, 1133 (1955).
- [8] Die Referenzverbindungen (10) und (12) ermöglichen auch eine befriedigende Konstruktion des PE-Spektrums von [4]Radialen nach dem LCBO-Verfahren; siehe T. Bally, U. Buser, E. Haselbach, Helv. Chim. Acta 61, 38 (1978).

## Olefin-Insertion in Cobalt(d<sup>8</sup>)-Komplexe - Struktur von Ethylen(phenyl)tris(trimethylphosphoran)cobalt<sup>[\*\*]</sup>

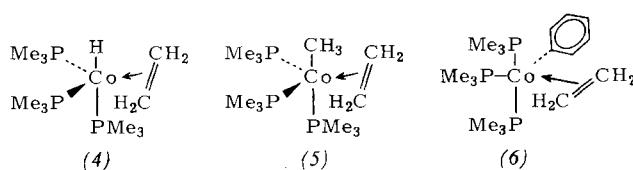
Von Hans-Friedrich Klein, Reinhard Hammer,  
Joaachim Groß und Ulrich Schubert<sup>(\*)</sup>

Die formale Insertion von Olefinen in Übergangsmetall-Wasserstoff- oder -Kohlenstoff-Bindungen ist ein zentrales Problem der Organometallechemie und die Grundlage bedeuternder technischer Prozesse<sup>[1]</sup>.



Während die  $\sigma$ - $\pi$ -Umlagerung (1)  $\rightleftharpoons$  (2), eine reversible  $\beta$ -Eliminierung, relativ gut gesichert ist<sup>[2]</sup>, sprechen für die praktisch irreversible Insertion (3)  $\rightarrow$  (2) bisher nur wenige experimentelle Befunde<sup>[3]</sup>.

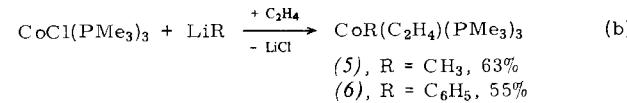
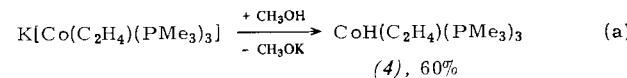
Wir haben als potentielle Insertions-Vorstufen die drei pentakoordinierten Cobalt(I)-Komplexe (4)–(6) hergestellt, die eine Co—H- oder Co—C-Bindung in *cis*-Stellung zum äquatorial gebundenen Ethylen-Liganden enthalten.



[\*] Prof. Dr. H.-F. Klein, Dr. R. Hammer, Dipl.-Chem. J. Groß,  
Dr. U. Schubert  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die neuen Olefincobalt-Komplexe wurden aus bekannten Verbindungen<sup>[4]</sup> nach Gl. (a) und (b) synthetisiert; anstelle von Ethylen lassen sich auch Propen oder Cyclopenten verwenden.



(5), R = CH<sub>3</sub>, 63%

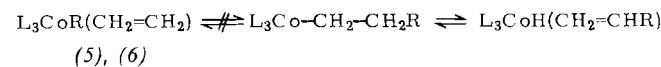
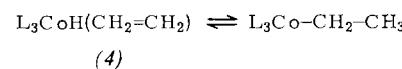
(6), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 55%

Die diamagnetischen Ethylencobalt(I)-Komplexe (4)–(6) werden aus Pentanolösungen ausgefroren. Die Komplexe ergeben korrekte Elementaranalysen. Die Kristalle sind bei 20 °C unter Ar haltbar, zersetzen sich aber rasch an der Luft.

(4) bildet grünlich-gelbe Blättchen, die bei 35–40 °C/0.1 mbar unter Zersetzung sublimieren und unter 1 bar Ar bis 95 °C stabil sind. Die bräunlich-gelben Kristalle von (5) sublimieren bei 60–65 °C/0.1 mbar ebenfalls unter Zersetzung, Fp = 115–117 °C (Zers.). (6) wurde in gut ausgebildeten orangegelben Kristallen erhalten, Zers. > 99 °C.

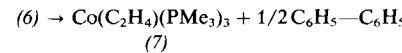
Die dynamischen <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von (4)–(6) zeigen für den Grundzustand anisochrone <sup>31</sup>P-Kerne (2:1) und damit indirekt die *cis*-Stellung von anionischem Liganden und Ethylen. Eine axiale Stellung des Hydrid-Liganden in (4) läßt sich aus den Spektren nicht herleiten; die Struktur (4) wurde in Analogie zur Struktur der Methylverbindung (5) formuliert. Für (5) weist ein Vergleich der NMR-Daten mit denen von CoCH<sub>3</sub>(ax)(PMMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>[4c]</sup> dem CH<sub>3</sub>-Liganden eine axiale Position zu, in Übereinstimmung mit einem Postulat der Theorie<sup>[2c, 5]</sup>.

Alle drei Komplexe verhalten sich in Lösung verschieden. Bei Verwendung von CH<sub>3</sub>OD zur Synthese von (4) nach Gl. (a) wird im Produkt IR-spektroskopisch eine etwa statistische Verteilung des Deuteriums auf fünf Positionen gefunden: vier im Ethylen ( $\nu_{CD}$  2100 cm<sup>-1</sup>) und eine am Cobalt ( $\nu_{CoH}$  1850 cm<sup>-1</sup>). Lösungsmittelfreies 1-Penten wird von (4) katalytisch (0.5 Mol-%, 20 °C, 48 h) zu 2-Penten (*cis*:*trans* = 9:1) isomerisiert<sup>[6]</sup>. Damit ist die  $\sigma$ - $\pi$ -Umlagerung in der 18-Elektronen-Verbindung (4) nachgewiesen (Schema 1).



Schema 1. L = PMMe<sub>3</sub>; R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Demgegenüber wird bei (5) eine thermische Isomerisierung in den Komplextyp von (4) (Schema 1) im Sinne einer Reaktionsfolge: Insertion –  $\beta$ -Eliminierung nicht beobachtet<sup>[7]</sup>; 1-Penten wird durch (5) nicht isomerisiert.



Erwärmte man Ethylen-gesättigte Lösungen von (6) (z. B. in Toluol, 1 bar C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 50 °C, 8 h), dann entstehen quantitativ Biphenyl und paramagnetisches Ethylentris(trimethylphosphoran)cobalt(0) (7)<sup>[4a]</sup>. Styrol und Hydridocobalt-Komplexe als Folgeprodukte einer Insertionsreaktion (Schema 1) waren nicht nachzuweisen.