

Schema 1. a: Quecksilberhochdrucklampe, Quarzapparat, 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_4 , Ether, 3 h, 42°C (83%). – c: LiAlH_4 , Ether, 3 h, 42°C (90%). – d: MeSO_2Cl , Pyridin, Dimethylaminopyridin (DMAP) [9], 8 h, 20°C (86%). – e: KF , [18]Krone-6, CH_2Cl_2 , 4 h, 20°C (78/76%). – f: MeSO_2Cl , 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. [10]).

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 Trifluormethansulfonsäure-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. Zurfluh, 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 fluorinduzierte Fragmentierung einer Trimethylsilyl-Kohlenstoff-Verbindung wurde bereits beschrieben: H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* 60, 3039 (1977).
- [7] W. Vichniewski, *J. Org. Chem.* 42, 3910 (1977), *zit. Lit.*
- [8] a) Die relative Konfiguration an C-3 in (9) und (11) wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch unter Verwendung des Verschiebungsreagens $\text{Yb}(\text{fod})_3$ 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. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* 90, 602 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 569 (1978).
- [10] $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): (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-H₂), 1.70 (s, CH_3), 2.40–1.30 (m, 8 aliph. 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-H₂), 1.78 (s, CH_3), 2.40–1.30 (m, 8 aliph. 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^[**]

Von Hans-Dieter Martin, Mirjana Eckert-Maksić und Bernhard Mayer^[*]

Professor Alfred Roedig zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Diagonalwechselwirkung im Vierring mit ihren chemischen^[1] und spektroskopischen^[2] Konsequenzen ist eine der interessantesten Transanularbeziehungen. Aus UV- und

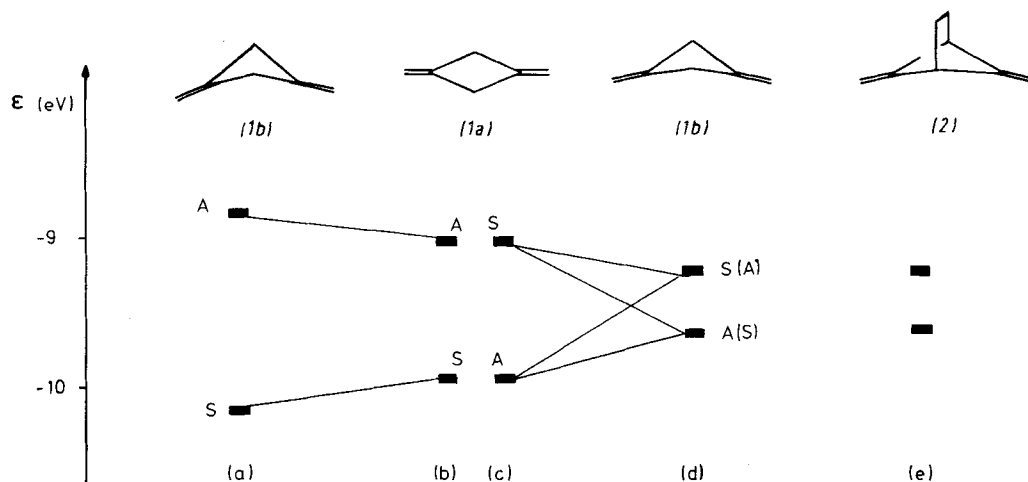


Abb. 1. Orbitalkorrelationsdiagramm. (a)–(e) siehe Text.

Der Anwendungsbereich der beschriebenen Fragmentierungsreaktion scheint auf gespannte cyclische Systeme beschränkt zu sein. So setzt sich der Silylether (5)^[11] 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).

[IP_{1,ν}(π_s) = 8.80, IP_{2,ν}(π_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^[8].

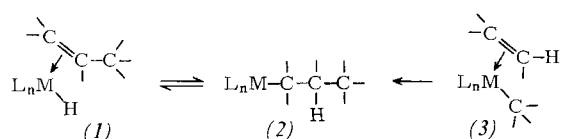
Eingegangen am 19. März 1980 [Z 569]

- [1] M. Horner, S. Hünig, 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. Worman, 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(d⁸)-Komplexe - Struktur von Ethylen(phenyl)tris(trimethylphosphan)cobalt^[**]

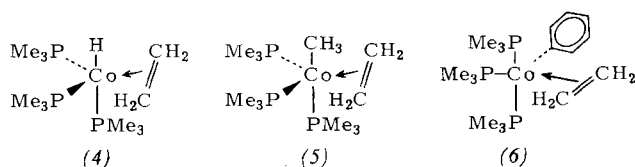
Von Hans-Friedrich Klein, Reinhard Hammer, Joachim Groß und Ulrich Schubert^[*]

Die formale Insertion von Olefinen in Übergangsmetall-Wasserstoff- oder -Kohlenstoff-Bindungen ist ein zentrales Problem der Organometallchemie und die Grundlage bedeutender technischer Prozesse^[1].



Während die σ - π -Umlagerung (1) \rightleftharpoons (2), eine reversible β -Eliminierung, relativ gut gesichert ist^[2], sprechen für die praktisch irreversible Insertion (3) \rightarrow (2) bisher nur wenige experimentelle Befunde^[3].

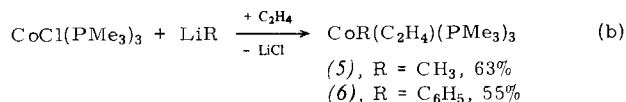
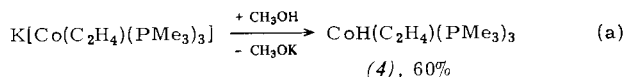
Wir haben als potentielle Insertions-Vorstufen die drei pentakoordinierten Cobalt(I)-Komplexe (4)–(6) hergestellt, die eine Co–H- oder Co–C-Bindung in *cis*-Stellung zum äquatorial gebundenen Ethylen-Liganden enthalten.



[*] 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^[4] nach Gl. (a) und (b) synthetisiert; anstelle von Ethylen lassen sich auch Propen oder Cyclopenten verwenden.

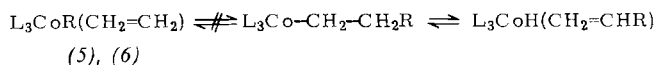
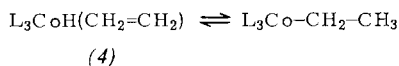


Die diamagnetischen Ethylenkobalt(I)-Komplexe (4)–(6) werden aus Pentanlösungen ausgefroren. Die Komplexe ergaben korrekte Elementaranalysen. Die Kristalle sind bei 20 °C unter Ar haltbar, zersetzen sich aber rasch an der Luft.

(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 orangefarbenen Kristallen erhalten, Zers. > 99 °C.

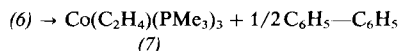
Die dynamischen ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren von (4)–(6) zeigen für den Grundzustand anisochrone ³¹P-Kerne (2:1) und damit indirekt die *cis*-Stellung von anionischem Liganden und Ethylen. Eine axiale Stellung des Hydrid-Liganden in (4) läßt sich aus den Spektren nicht herleiten; die Struktur (4) wurde in Analogie zur Struktur der Methylverbindung (5) formuliert. Für (5) weist ein Vergleich der NMR-Daten mit denen von $\text{CoCH}_3(\text{ax})(\text{PMe}_3)_4$ ^[4c] dem CH_3 -Liganden eine axiale Position zu, in Übereinstimmung mit einem Postulat der Theorie^[2c,5].

Alle drei Komplexe verhalten sich in Lösung verschieden. Bei Verwendung von CH_3OD 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 (ν_{CD} 2100 cm^{-1}) und eine am Cobalt (ν_{CoH} 1850 cm^{-1}). Lösungsmittelfreies 1-Penten wird von (4) katalytisch (0.5 Mol-%, 20 °C, 48 h) zu 2-Penten (*cis:trans* = 9:1) isomerisiert^[6]. Damit ist die σ - π -Umlagerung in der 18-Elektronen-Verbindung (4) nachgewiesen (Schema 1).



Schema 1. L = PMe_3 ; R = CH_3 , C_6H_5 .

Demgegenüber wird bei (5) eine thermische Isomerisierung in den Komplextyp von (4) (Schema 1) im Sinne einer Reaktionsfolge: Insertion – β -Eliminierung nicht beobachtet^[7]; 1-Penten wird durch (5) nicht isomerisiert.



Erwärmt man Ethylen-gesättigte Lösungen von (6) (z. B. in Toluol, 1 bar C_2H_4 , 50 °C, 8 h), dann entstehen quantitativ Biphenyl und paramagnetisches Ethylenbis(trimethylphosphan)cobalt(0) (7)^[4a]. Styrol und Hydridocobalt-Komplexe als Folgeprodukte einer Insertionsreaktion (Schema 1) waren nicht nachzuweisen.