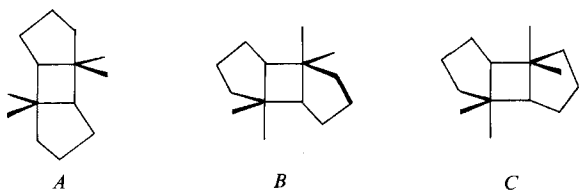


Berdem kann sich R in *cis*- oder *trans*-Stellung befinden (nicht eingezeichnet).



Das ^1H -NMR-Spektrum ist mit jeder Form oder auch mit einem mobilen Gleichgewicht zwischen A, B und C vereinbar. Eine Röntgen-Strukturbestimmung^[7] zeigt, daß im Kristall weitgehend A verwirklicht ist, allerdings mit deutlichem Übergang zu C (Abb. 1).

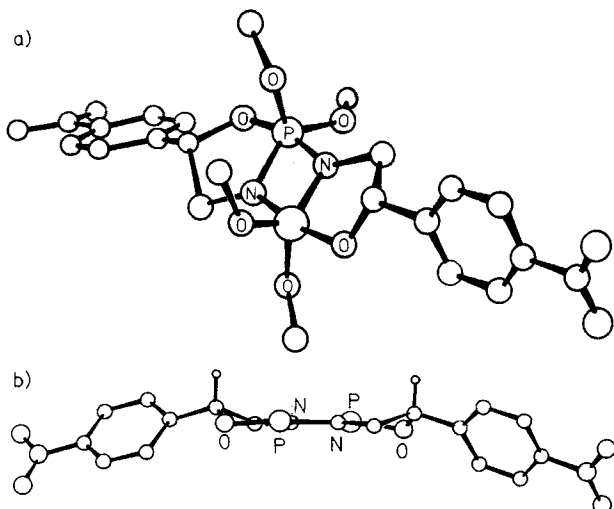


Abb. 1. Zwei Ansichten der Molekülstruktur von (4). Der Übersichtlichkeit halber sind die Phenyl-, in b) auch die Methoxygruppen weggelassen. Die wichtigsten Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$ sind (Standardabweichungen 0.4 pm bzw. 0.2 $^\circ$; die beiden Kolonnen beziehen sich auf die beiden kristallographisch unabhängigen Molekülhälften):

				PNP	102.0	102.2
ax.	PO	169.4	169.0	ap./ap.	OPN	162.5
äq.	PO	159.0	159.7	ap./äq.	OPN	88.1
	PO	159.1	159.0		OPO	92.1
	PN	166.9	165.1		OPO	96.2
ax.	PN	178.2	176.2		NPN	77.4
					NPO	91.4
					NPO	99.3
				äq./äq.	OPO	105.7
					NPO	135.3
					NPO	118.8
						119.3

Der Vierring ist eben, die Fünfringe zeigen Briefumschlag-Konformation. Mit der *cis*-Anellierung der Fünfringe korrespondiert die *cis*-Stellung der Gruppen R und der Ringatome, an denen sie sich befinden (Abb. 1). Am Phosphor ist, durch die kleinen Innenwinkel in Vier- und Fünfring bedingt, der Winkel zwischen den beiden Methoxyresten verkleinert. Die wechselseitige Abhängigkeit dieser beiden Größen^[8] wird durch Vergleich der Winkelverhältnisse an den beiden kristallographisch unabhängigen Phosphor-Atomen bestätigt.

Arbeitsvorschrift

(4): 20 mmol (1)^[1] in 50 ml Ether werden unter N_2 20 h mit 20 mmol (2) gerührt. Das auch in anderen Solventien schwerlösliche (4) scheidet sich kristallin ab, wird abgetrennt und mit Ether farblos gewaschen; Fp=175–176 $^\circ\text{C}$.

(6): Das eingedampfte Filtrat wird in Dichlormethan aufgenommen und an Al_2O_3 chromatographiert. Aus dem eingedampften Eluat kristallisiert (6) beim Verrühren mit Pentan/Ether; Fp=195–196 $^\circ\text{C}$.

(7): Je 20 mmol (1) und Methanol in 50 ml Ether werden 20 h mit 20 mmol (2) gerührt. Nach Einengen der Lösung auf ein Viertel scheidet sich (7) in farblosen Kristallen ab (45% Ausbeute); Fp=135–140 $^\circ\text{C}$ (Zers.) nach Umfällen aus Dichlormethan mit Methanol.

Eingegangen am 6. Februar 1980 [Z 582]

- [1] A. Schmidpeter, W. Zeiß, Chem. Ber. 104, 1199 (1971).
- [2] A. Schmidpeter, W. Zeiß, Angew. Chem. 83, 379 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 396 (1971); A. Schmidpeter, W. Zeiß, H. Eckert, Z. Naturforsch. B 29, 769 (1972); W. Zeiß, A. Schmidpeter, Tetrahedron Lett. 1972, 4229.
- [3] A. Schmidpeter, J. Luber, Phosphorus 5, 55 (1974).
- [4] Die (5)-analogen bicyclischen [2+2]-Cycloaddukte von Ketonen an 1,2-Azaphosphole können dagegen isoliert werden: A. Schmidpeter, Th. von Criegern, Angew. Chem. 90, 64 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 55 (1978); W. S. Sheldrick, D. Schomburg, A. Schmidpeter, Th. von Criegern, Chem. Ber. 113, 55 (1980).
- [5] Die isolierten Verbindungen (4), (6) und (7) ergaben befriedigende C,H,N-Werte. (6), $\delta^{31}\text{P}$ =21.6; die Methoxygruppen sind diastereotop: $\delta^1\text{H}$ =3.38 ($J(\text{POCH})$ =11.6 Hz) und 3.62 ($J(\text{POCH})$ =11.2 Hz); OCHR: $\delta^1\text{H}$ =6.38 ($J(\text{POCH})$ =7.0 Hz). (7), $\delta^{31}\text{P}$ =-59.6; die Protonen der drei Methoxygruppen ergeben bei 36 $^\circ\text{C}$ nur ein gemittelttes Dublett: $\delta^1\text{H}$ =3.68 ($J(\text{POCH})$ =12.6 Hz), bei -54 $^\circ\text{C}$ aufgrund der verlangsamten Pseudorotation aber die zu erwartenden drei getrennten Signale: äquatorial-*cis*, äquatorial-*trans*, axial, $\delta^1\text{H}$ =3.91, 3.81 bzw. 3.54 ($J(\text{POCH})$ =13.0, 13.8 bzw. 11.0 Hz).
- [6] Acyclische Phosphazene sind gegenüber Alkoholen inert.
- [7] (4), kristallisiert triklin, P1, mit einem Molekül Diethylether in der Zelle, a =13.671(4), b =16.567(5), c =9.818(2) Å, α =97.30(3), β =92.67(4), γ =96.71(4) $^\circ$; Z =2; ρ_{ber} =1.34 g cm $^{-3}$. Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und zu R =0.081, R_w =0.070, R_G =0.075 für 4342 unabhängige Reflexe verfeinert (Vierkreisdiffraktometer, $F>3.0\sigma(F)$). Die Lagen der Wasserstoffatome konnten mit Ausnahme der Methylprotonen gefunden und mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert werden. Alle anderen Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. – Eine Liste der Atomkoordinaten und Strukturparameter kann angefordert werden (W.S.S.).
- [8] A. Schmidpeter, J. Luber, D. Schomburg, W. S. Sheldrick, Chem. Ber. 109, 3581 (1976).

Synthese von Norbornen-Derivaten aus Cyclopentadien und Allylalkoholen in einem sauren Zweiphasensystem^[***]

Von Heidrun Ernst und H. M. R. Hoffmann^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit der Synthese von Bicyclo[3.2.1]oct-6-enen^[1] aus Allylkationen und Cyclopentadien ist eine Vielfalt von sieben- und fünfgliedrigen Ringen durch Kombination geeigneter π -Systeme zugänglich geworden^[2]. Bei diesen Reaktionen wird häufig, wenn auch nicht notwendigerweise, ein 2-Alkoxyallylkation oder eine verwandte Organometall-Spezies als entscheidende elektrophile Zwischenstufe gebildet.

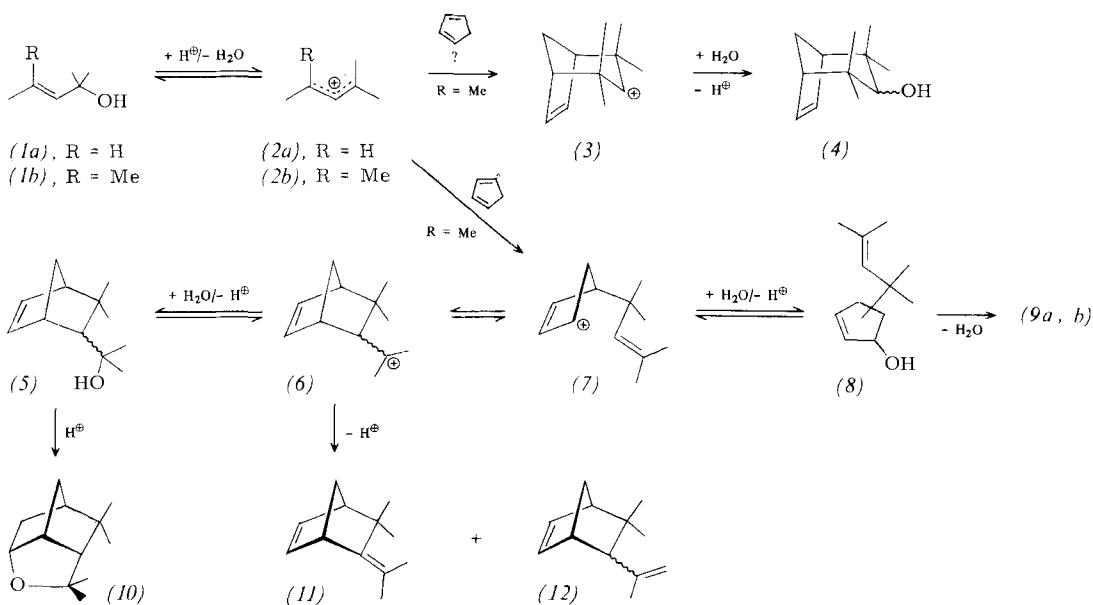
Wir fanden nun, daß Allylkationen eines anderen Typs mit konjugierten Dienen anders reagieren. Diesen Allylkationen fehlt der potentiell elektronenabgebende Substituent am Zentralatom des Allylsystems, doch enthalten sie stabilisierende Substituenten an den Termini. Die beiden untersuchten Allylkationen, das α,α,γ -Trimethyl- (2a) und das $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethylallylkation (2b), greifen Cyclopentadien unter Bildung überbrückter Cyclohexene an. Hier sei nur die

[*] Prof. H. M. R. Hoffmann, Dr. H. Ernst (geb. Vathke)^[**]
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover 1

[**] Neue Adresse: BASF Hauptlabor, D-6700 Ludwigshafen

[***] Cycloaddition von Allylkationen, 23. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 22. Mitteilung: H. M. R. Hoffmann, J. Matthei, Chem. Ber., im Druck.

Reaktion von 2,4-Dimethyl-3-penten-2-ol (*1b*) mit Cyclopentadien skizziert. Das Kation (*2b*) wurde auf neuartigem Weg aus dem Alkohol (*1b*) erzeugt, und zwar in einem Zweiphasensystem aus wäßriger Säure und einem Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel. Cyclopentadien gilt zwar seit langem als sehr säureempfindlich^[3] und leicht dimerisierend sowie polymerisierend, doch überstand es diese Bedingungen und reagierte mit (*2b*). Hauptprodukte (30–40%) waren die epimeren Norbornenylmethanole (*5*) und eine Mischung isomerer monocyclischer Allylkohole (*8*); außerdem entstanden bei 0–25 °C Spuren der bicyclischen Olefine (*11*) und (*12*). Die Strukturen (*5*), (*11*)^[4] und (*12*) sind spektroskopisch sowie durch unabhängige Synthese gesichert. Die AlCl₃-katalysierte Reaktion von Mesityloxid mit Cyclopentadien gab das entsprechende *endo/exo*-Diels-Alder-Addukt^[5], welches von Methylmagnesiumiodid zu (*5*) methyliert und auch zu (*12*) methyleniert wurde. Zur Stützung des vorgeschlagenen Mechanismus wurden die Alkohole (*5*) und (*8*) isoliert und weiter umgesetzt, wobei sich das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität anwenden ließ. Zum Beispiel wurde (*5*) mit wäßriger Säure unter den Zweiphasenbedingungen auf 50 °C erwärmt. Dabei bildeten sich die bicyclischen Olefine (*11*) und (*12*), der tricyclische Ether (*10*) und ein tricyclischer Alkohol als vergleichsweise stabile Produkte. Interessanterweise entstanden der monocyclische Alkohol (*8*) und seine Dehydratationsprodukte (*9a, b*) ebenfalls als Folgeprodukte. Unter den Zweiphasenbedingungen bei 50 °C bildete (*8*) dagegen die Verbindungen (*11*) und (*12*), den erwähnten tricyclischen Alkohol sowie den Ether (*10*).



Reagiert das postulierte intermediäre Allylkation (*2b*) mit Cyclopentadien zum überbrückten Kation (*3*) mit siebengliedrigem Ring, analog zur Cycloaddition des 2-Methallylkations mit Cyclopentadien^[1a]? Reduktion von 2,2,4,4-Tetramethylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on^[6] mit LiAlH₄ gab den sekundären Alkohol (*4*), der unter den Zweiphasenbedingungen nach einstündigem Rückflußkochen nicht dehydratisiert wurde. Schärfere Bedingungen (Erhitzen mit POCl₃ und Pyridin auf 117 °C) gaben 2,3,4,4-Tetramethylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien, das durch 1,2-Methylverschiebung entsteht, sowie das ringverengte Olefin (*12*)^[1b]. Da wir im Produkt der Zweiphasenreaktion keine Spur von (*4*) fanden, nehmen wir an, daß das sekundäre Carbeniumion (*3*) hier nicht beteiligt ist. Auf jeden Fall wäre seine Erzeugung energetisch ungünstig. Die Bildung des Norbornenylmethanols

(*5*) wird deshalb als stufenweise, Diels-Alder-ähnliche Reaktion formuliert, wobei das Allylkation als „Dienophil“ fungiert. Wahrscheinlich ist diese Reaktion mechanistisch mit kürzlich untersuchten Umsetzungen von Allylkationen des 1-Alkoxydehydrotyps verwandt (aus Propiolsäureester und AlCl₃), die mit geeigneten π -Systemen zu sechs- und auch viergliedrigen Ringen reagieren^[7]. Schließlich ist unser vereinfachtes Zweiphasenverfahren von allgemeinem präparativem Interesse für die Erzeugung von Allylkationen aus Allylalkoholen.

Arbeitsvorschrift

2.85 g (25 mmol) (*1b*) und 3.3 g (50 mmol) Cyclopentadien in 5 ml Pentan werden mit 2.4 g (ca. 13 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 5 ml Wasser gerührt. Nach 7 h bei 0 °C (oder 4 h bei Raumtemperatur) wird die Reaktionsmischung mit wäßriger NaHCO₃-Lösung neutralisiert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Schicht dreimal mit Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein Öl zurück, welches durch 25 g Silicagel mit 200 ml Pentan als Eluens filtriert wird. Elution der polaren Fraktion (Alkohole und (*10*)) mit Ether und Destillation am Kugelrohr ergeben folgende Produkte (typische Zusammensetzung): Alkohole (*5*) und (*8*) (1.65 g, 37%, (*5*):(*8*)=1:2.4). (*8*) besteht mindestens aus drei monocyclischen Isomeren (GC, Carbowax 20 M), und (*5*) ist eine Mischung von Epimeren (*endo*:*exo*=2.5:1). Die weniger pola-

re Fraktion (nach Elution mit Pentan) enthält hauptsächlich Dicyclopentadien, (*11*) (1%), (*12*) (1%) und zwei allylsubstituierte Cyclopentadiene (*9a, b*).

endo-(*12*) und *exo*-(*12*) wurden unabhängig durch Methylenierung^[8] von 6-Acetyl-5,5-dimethyl-2-norbornen^[5] synthetisiert.

Eingegangen am 13. Mai.
ergänzt am 12. September 1980 [Z 584]

- [1] a) H. M. R. Hoffmann, D. R. Joy, A. K. Suter, J. Chem. Soc. B 1968, 57; b) siehe auch H. M. R. Hoffmann, H. Vathke, Chem. Ber., im Druck.
[2] H. M. R. Hoffmann, Angew. Chem. 85, 877 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 819 (1973) und folgende Veröffentlichungen; R. Noyori, Acc. Chem. Res. 12, 61 (1979).
[3] a) A. Wassermann: Diels-Alder Reactions. Elsevier, Amsterdam 1965; b) J. P. Kennedy: Cationic Polymerization of Olefins: A Critical Inventory. Wiley, New York 1975.

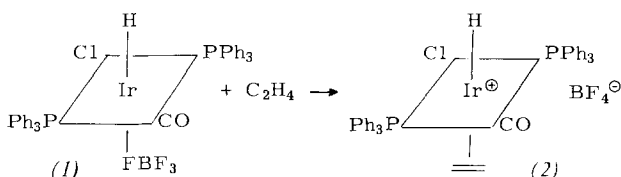
- [4] 90 MHz- ^1H -NMR (CCl_4 , TMS): $\delta = 1.04$ (s, 3 H), 1.30 (s, 3 H), 1.68 (s, 6 H), 1.36–1.50 (m, 1 H), 1.59–1.68 (m, 1 H), 2.26–2.40 (m, 1 H), 3.40–3.53 (m, 1 H), 5.92–6.14 (m, 2 H).
- [5] G. Buchbauer, G. W. Hana, H. Koch, Monatsh. Chem. 107, 387 (1976).
- [6] H. M. R. Hoffmann, K. E. Clemens, R. H. Smithers, J. Am. Chem. Soc. 94, 3940 (1972).
- [7] B. B. Snider, D. J. Rodini, R. S. E. Conn, S. Sealton, J. Am. Chem. Soc. 101, 5283 (1979); H. Fienemann, H. M. R. Hoffmann, J. Org. Chem. 44, 2802 (1979); H. Mayr, Habilitationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg 1980.
- [8] K. Takai, Y. Hotta, K. Oshima, H. Nozaki, Tetrahedron Lett. 1978, 2417; siehe auch D. Hasselmann, Chem. Ber. 107, 3486 (1974).

Ein kationischer Ethylen(hydrido)iridium(III)-Komplex

Von Bernhard Olgemöller und Wolfgang Beck^[*]

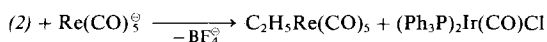
Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Hydrido-Olefin-Komplexe von Cobalt(III), Rhodium(III) und Iridium(III) treten als Zwischenstufen bei der katalytischen Hydrierung sowie Hydroformylierung von Olefinen auf^[1]. Wir konnten durch Substitution des Tetrafluorborat-Liganden im Hydrid (1) durch Ethylen den kationischen Iridiumkomplex (2) isolieren. (1) entsteht durch oxidative Addition von HBF_4 an die Vaska-Verbindung *trans*-(Ph_3P) $_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ ^[2].



Das Salz (2) ist thermolabil (Zersetzung oberhalb 0 °C) und feuchtigkeitsempfindlich. Die Struktur seines Kations läßt sich eindeutig ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisen. Das Signal des in (2) koordinierten Ethylens ($\delta_{\text{C}_2\text{H}_4} = 4.37$ in CD_2Cl_2 rel. $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 5.33$ bei -43°C) erscheint gegenüber dem des freien Ethylens ($\delta_{\text{C}_2\text{H}_4} = 5.38$) bei höherem Feld. Die Hydridabsorption wird als Triplett ($^2J_{\text{IrH}} = 11$ Hz) bei $\delta_{\text{H}} = -7.35$ beobachtet. Ein quadratisch-planarer Ethylen-Hydrido-Komplex *trans*-[(Et_3P) $_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}]^{\oplus}$ ist schon länger bekannt^[3]. Hydrido-d⁶-Metallverbindungen von – meist cyclischen – Oligoolefinen wurden häufiger beschrieben^[4]. Vor kurzem wurden ein kationischer Ethylen(hydrido)rhodium- sowie erstmals Dihydrido(monoolefin)iridium-Komplexe erhalten^[7b].

Umsetzung des kationischen Iridiumkomplexes (2) mit Pentacarbonylrhenat(–I) in Tetrahydrofuran führt über eine isolierbare blaßgelbe Zwischenstufe unter reduktiver Eliminierung zu Pentacarbonyl(ethyl)rhenium (MS: $m/e = 355.97$, ber. 355.967)^[5]:



Für die Zwischenstufe nehmen wir die Struktur eines bismetallierten Ethans an, wie sie für $(\text{CO})_5\text{ReCH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$ nachgewiesen wurde^[6].

Synthese von Carbonyl(chloro)ethylen(hydrido)bis(triphenylphosphan)iridium(III)-tetrafluorborat (2)

Sämtliche Arbeiten sind unter wasserfreiem Argon in getrockneten Lösungsmitteln auszuführen. – Durch eine Suspension von 750 mg (0.86 mmol) (1) in 10 ml CH_2Cl_2 wird bei -40°C über Molekularsieb getrocknetes C_2H_4 geleitet. Innerhalb 30 min entsteht eine klare Lösung, die 1 h bei die-

ser Temperatur belassen wird. Bei Zugabe von 40 ml kaltem *n*-Pentan fällt (2) als farbloses, feinkristallines Pulver aus. Man wäscht 2mal mit 10 ml *n*-Pentan von -40°C und trocknet bei -30°C im Hochvakuum. Die Verbindung zerfällt oberhalb ca. 0°C in Ethylen und (1).

Eingegangen am 8. April 1980 [Z 587]

- [1] B. R. James, Adv. Organomet. Chem. 17, 319 (1979); R. L. Pruett, *ibid.* 17, 1 (1979).
- [2] W. Beck, B. Olgemöller, U. Nagel, H. Bauer, H. Löbermann, J. Organomet. Chem., im Druck. – Die *trans*-Struktur von (1) wurde inzwischen röntgenographisch bestimmt.
- [3] A. J. Deeming, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970, 598.
- [4] R. H. Crabtree, Acc. Chem. Res. 12, 331 (1979); J. Müller, H. Menig, G. Hutter, A. Frank, J. Organomet. Chem. 185, 251 (1980).
- [5] Die Reaktivität von (2) gegenüber Nucleophilen sollte allgemein für Synthesen nutzbar sein.
- [6] W. Beck, B. Olgemöller, J. Organomet. Chem. 127, C45 (1977).
- [7] a) H. Werner, R. Feser, Angew. Chem. 91, 171 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 157 (1979), zit. Lit.; b) R. H. Crabtree, J. M. Mihelcic, J. M. Quirk, J. Am. Chem. Soc. 101, 7740 (1979).

Einelektronen-Oxidation von 1,2-Dithiacycloalkanen^[**]

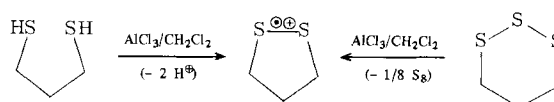
Von Hans Bock und Udo Stein^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Die elektronenreiche Schwefel-Schwefel-Bindung in Disulfiden XSSX verändert sich mit den Substituenten X und mit dem Diederwinkel $\omega(\text{XS}-\text{SX})$ beträchtlich^[1–3]. So variieren Abstände d_{SS} zwischen 188 und 222 pm (FSSF mit $\omega = 88^\circ$ und S_7O mit $\omega = 6^\circ$)^[1,2] oder Aufspaltungen der Schwefelelektronenpaar-Ionisierungen $\Delta IE_{1,2}$ zwischen 0.2 und 1.8 eV (H_3CSSCH_3 mit $\omega = 85^\circ$ und α -Liponsäure mit $\omega = 35^\circ$)^[1,3]. Donorsubstituierte Disulfide mit kleinen Diederwinkeln sollten sich daher in Lösung zu stabilen Radikalkationen^[4] oxidieren lassen: Hierbei wird die Elektronendichte der Bindung $\text{RS}-\text{SR}$ verringert und zusätzlich durch Strukturänderungen wie Verkürzung $\Delta d_{\text{S}\cdots\text{S}}$ und Einebnung $\omega(\text{RS}\cdots\text{SR}) \rightarrow 0^\circ$ ^[5] eine günstige Ladungsverteilung erreicht.

Das Fünfringdisulfid 1,2-Dithiolan wird als Beispiel vorgestellt (Abb. 1). Sein unbekannter Diederwinkel sollte ca. 30° betragen^[3], die Aufspaltung $\Delta IE_{1,2}$ beträgt 1.75 eV (!) und die „vertikale“ erste Ionisierungsenergie $IE_1^{\text{v}} = 8.22$ eV ist gegenüber Diethyldisulfid um ungefähr 0.5 eV erniedrigt^[3]. Die Oxidation gelingt mit $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ – was in der Regel $IE_1^{\text{v}} < 7.9$ eV erfordert^[6] – deshalb, weil offenbar „adiabatische“ Strukturänderungen in der Lösung das entstehende 1,2-Dithiolan-Radikalkation zusätzlich stabilisieren und so das Oxidationspotential verringern.

Das energetisch günstige 1,2-Dithiolan-Radikalkation entsteht auch bei der $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Oxidation von 1,3-Propanedithiol unter Ringschluß oder von 1,2,3-Trithian unter Schwefelabscheidung und Ringverengung:



Im oxidierten Fünfringdisulfid $(\text{CH}_2)_3\text{S}_2^{\oplus}$ bestätigt die Äquivalenz der benachbarten Methylenprotonen bei 300 K (Abb. 1) eine im zeitlichen Mittel planare Gruppe $\text{CS}\cdots\text{SC}$ und der große Faktor $g = 2.0183$ sowie die große ^{33}S -Isoto-

[*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. B. Olgemöller
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. U. Stein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] 44. Mitteilung über Radikationen. – 43. Mitteilung: W. Kaim, H. Tesmann, H. Bock, Chem. Ber., im Druck.