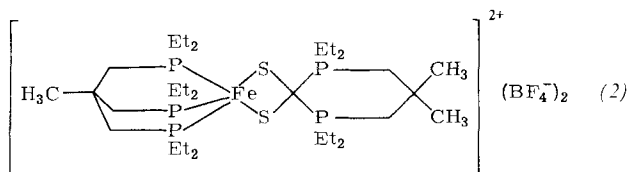
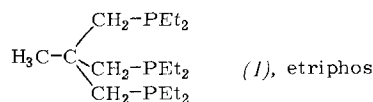


tris(diethylphosphan) („Etriphos“) (1) haben wir den Eisen(II)-Komplex [(etriphos)FeZ](BF₄)₂ (2) erhalten. Z ist das neue heterocyclische Zwitterion 1,1,3,3-Tetraethyl-5,5-dimethyl-1,3-diphosphonia-2,2-cyclohexandithiolat, das sich in situ bildet und als zweizähliger Disulfidoligand fungiert.



Nach der Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)^[1] ist das Eisen im Komplex (2) verzerrt quadratisch-pyramidal von den drei Phosphoratomen des Etriphosliganden und den beiden Schwefelatomen des Zwitterions umgeben.

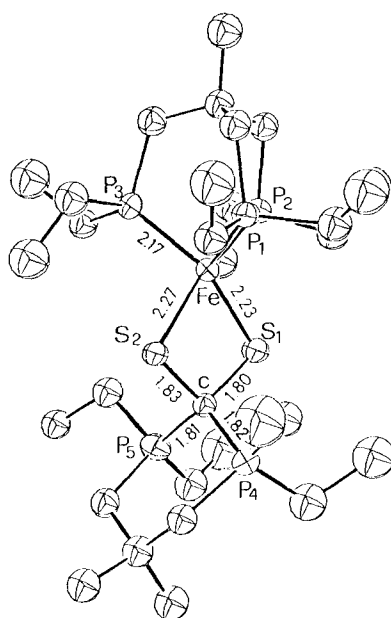


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des Kations [(etriphos)FeZ]²⁺ aus dem Komplex (2). Wichtige Bindungslängen und -winkel: Fe—P(1-3) = 2.149–2.191(5) Å; S1—Fe—P3 = 150.1(2)°, S2—Fe—P2 = 163.7(2)°, S1—Fe—S2 = 77.8(2)°, S1—C—S2 = 101.7(9)° [1].

Es sind bereits einige Metallkomplexe mit Disulfidoliganden bekannt; diese enthalten jedoch nur ein quartäres Phosphoratom^[2]. Ein Ringschluß innerhalb des Zwitterions wurde noch nicht beobachtet. – Definitive Aussagen über die Spaltung einer C—P-Bindung in der dritten Kette des Etriphosliganden sind bisher nicht möglich.

Die Titelverbindung (2) scheint das erste Beispiel eines pentakoordinierten Eisen(II)-Komplexes mit Singulett-Grundzustand zu sein. Der Diamagnetismus von (2) kann dem sehr hohen Σn^0 -Wert des Donorsatzes P₃S₂^[3] zugeschrieben werden, der sogar noch höher als der Wert des Satzes P₄Br im Komplex [Fe(P₄)Br]BPh₄ ist, bei dem ein Gleichgewicht zwischen Singulett- und Triplettzustand existiert (P₄ = Ph₂P(CH₂)₂PPh(CH₂)₂PPh(CH₂)₂PPh₂)^[4].

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen werden unter N₂ in sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. CS₂ wird 30 min lang durch eine heiße Mischung von 2 mmol (1)^[5] in 40 cm³ Dichlormethan und 1 mmol Fe(BF₄)₂·6H₂O in 30 cm³ Ethanol geleitet; danach wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die resultierende dunkelgrüne Lösung ergibt beim Einengen grüne Kristalle, die aus Dichlormethan/Ethanol umkristallisiert werden; Ausbeute 40%.

Eingegangen am 13. Mai 1980 [Z 633]

[1] Automatisches Diffraktometer Philips PW 1100, Raumgruppe P2₁/c, $a = 18.964(7)$, $b = 18.016(7)$, $c = 14.033(5)$ Å, $\beta = 109.1(1)^\circ$, $Z = 4$. Die Struktur wurde mit 1936 beobachteten Reflexen mit $I \geq 3\sigma(I)$ bis $R = 0.074$ und $R_w = 0.073$ verfeinert.

[2] T. V. Ashworth, E. Singleton, M. Laing, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 875; G. R. Clark, T. J. Collins, S. M. James, W. R. Roper, K. G. Town, *ibid.* 1976, 475; P. V. Yaneff, *Coord. Chem. Rev.* 23, 183 (1977).

[3] F. Basolo, R. G. Pearson: *Mechanisms of Inorganic Reactions*. Wiley, New York 1967.

[4] M. Bacci, S. Midollini, P. Stoppioni, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* 12, 1801 (1973).

[5] W. Hewertson, H. R. Watson, J. Chem. Soc. 1962, 1490.

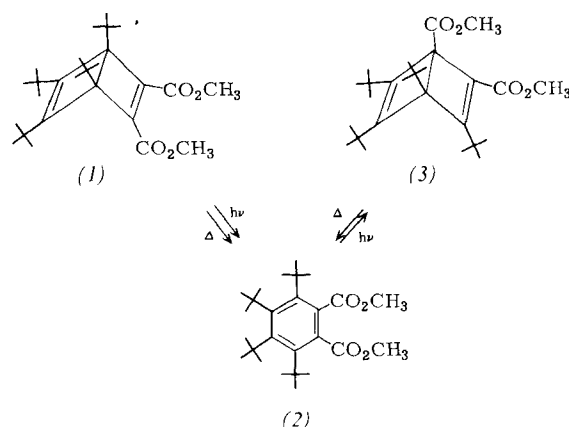
Stabilitätsumkehrung im System Benzol/Dewar-Benzol^[1]

Von Günther Maier und Klaus-Albert Schneider^[*]

Professor Karl Dimroth zum 70. Geburtstag gewidmet

In allen bisher untersuchten Fällen^[2] sind die Valenzisomere des Benzols und seiner Derivate unter Normalbedingungen^[3] energiereicher als die aromatischen Basismoleküle. Wir fanden jetzt, daß bei Anhäufung sterisch anspruchsvoller Gruppen das Dewarbenzol-Isomer stabiler werden kann als die Spezies mit intaktem Benzolring.

Tetra-*tert*-butylcyclobutadien^[4] gibt trotz der großen sterischen Behinderung mit Acetylendicarbonsäureester schon bei Raumtemperatur glatt den symmetrischen Dewar-Phthalsäureester (1) (farblose Kristalle, $F_p = 94-97^\circ\text{C}$, 83%).



Beim Erhitzen von (1) auf 120°C entsteht ein neues, unsymmetrisches Dewarbenzol-Isomer (3) (farblose Kristalle, $F_p = 98-100^\circ\text{C}$, 51%) mit anderer Anordnung der Substituenten. Die zugeordneten Strukturen (1) und (3) folgen aus den Spektren (siehe Tabelle 1) und dem Befund, daß sich beide Bicyclen bei Bestrahlung mit 254 nm-Licht in 3,4,5,6-Tetra-*tert*-butylphthalsäuredimethylester (2) [Öl; aus (1): 24%, aus (3): 43%] umwandeln.

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. K.-A. Schneider
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Tabelle 1. Spektrale Daten der Verbindungen (1), (2) und (3). IR [cm⁻¹]; UV [nm], λ_{max} (ϵ) in Cyclohexan; NMR: δ -Werte rel. TMS (p = primär, q = quartär).

(1): IR (CCl ₄): 1730, 1715 (C=O), 1627 (C=C); UV: 256 (2500); MS: m/e = 418.3083 (ber.), 418.3079 (gef.); ¹ H-NMR (CDCl ₃): 1.37 (18H), 1.39 (18H), 3.78 (6H); ¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂): 32.4 (p), 32.7 (p), 33.5 (q), 34.6 (q), 51.6 (p), 78.4 (q), 152.3 (q), 158.7 (q), 165.0 (C=O)
(2): IR (Film): 1730, 1715 (C=O); UV: 305 (4050), 265 (14600) [5]; MS: m/e = 418.3083 (ber.), 418.3063 (gef.); ¹ H-NMR (CDCl ₃): 1.44 (9H [a]), 1.39 (18H), 3.64 (6H); ¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂): 34.8 (p), 36.2 (p), 41.0 (q), 46.5 (q), 52.0 (p), 129.2 (q), 142.6 (q), 160.1 (q), 171.1 (C=O)
(3): IR (CCl ₄): 1734, 1720 (C=O), 1620 (C=C); UV: 235 (1650); MS: m/e = 418.3083 (ber.), 418.3120 (gef.); ¹ H-NMR (CDCl ₃): 1.18 (9H [a]), 1.30 (9H), 1.33 (9H), 1.37 (9H), 3.68 (3H), 3.85 (3H); ¹³ C-NMR (C ₂ D ₂ Cl ₄): 29.5 (p [b]), 30.2 (p), 30.4 (p), 32.2 (p), 32.7 (q), 34.1 (q), 34.6 (q), 34.8 (q), 51.1 (p), 51.7 (p), 59.4 (q), 75.9 (q), 136.0 (q), 153.9 (q), 156.3 (q), 165.8 (q), 171.0 (C=O), 173.4 (C=O)

[a] Bei Raumtemperatur breit, bei 120 °C in C₂D₂Cl₄ scharf. [b] Bei Raumtemperatur kaum sichtbar, bei 100 °C scharf.

Die thermisch induzierte Umlagerung (1) → (3) ist ohne Beispiel und könnte nach Art einer [$\pi 2_s + \pi 2_s + \sigma 2_s$]-sigmatropen Verschiebung^[6] ablaufen. Das zwischenzeitliche Auftreten der NMR-Signale von (2) spricht jedoch eher dafür, daß sich (1) zunächst zu (2) öffnet, das seinerseits zu (3) cyclisiert. Dies würde bedeuten, daß das Dewarbenzol-Derivat (3) gegenüber dem Benzol-Derivat (2) thermodynamisch begünstigt sein müßte. Das ist tatsächlich so. Verbindung (2) wandelt sich bei 120 °C in 90% Ausbeute in (3) um. Die ekliptische Stellung der sperrigen Substituenten in (2), dem ersten Benzol-Derivat mit vier direkt benachbarten *tert*-Butylgruppen, und deren günstigere, gestaffelte Orientierung im Dewarbenzol-Derivat (3) bewirken die Umkehrung der gewohnten Stabilität.

Eingegangen am 22. Oktober 1980 [Z 634]

- [1] Valenzisomerisierungen, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 14. Mitteilung: G. Maier, I. Fuß, M. Schneider, Tetrahedron Lett. 1970, 1057.
- [2] Zusammenfassungen: G. Maier: Valenzisomerisierungen. Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 165; A. Greenberg, J. F. Liebmann: Strained Organic Molecules. Organic Chemistry. Vol. 38. Academic Press, New York 1978, S. 232.
- [3] Lediglich bei Hexakis(pentafluorethyl)benzol wird aus Entropiegründen ab 278 °C das Dewarbenzol-Derivat energetisch günstiger: E. D. Clifton, W. T. Flowers, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969, 1216; A.-M. Dabbagl, W. T. Flowers, R. N. Haszeldine, P. J. Robinson, ibid. 1975, 323.
- [4] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, Angew. Chem. 90, 552 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 520 (1978).
- [5] 3,4,6-Tri-*tert*-butylphthalsäuredimethylester absorbiert bei $\lambda = 277$ ($\epsilon = 8800$) und 218 nm (33 100), das 3,4,5-Isomer bei 284 (8500) und 230 nm (17 650) (G. Maier, F. Boßlet, unveröffentlicht).
- [6] Eine solche Reaktion ist für ein Bicyclo[3.2.0]heptadienon postuliert worden: T. Miyashi, M. Nitta, T. Mukai, J. Am. Chem. Soc. 93, 3441 (1971).

Cobalt-vermittelte [2 + 2 + 2]-Cycloadditionen: Ein einfacher Weg zu substituierten Cyclopentadienenon^[**]

Von Ernst R. F. Gesing, Jeffrey P. Tane und
K. Peter C. Vollhardt^[*]

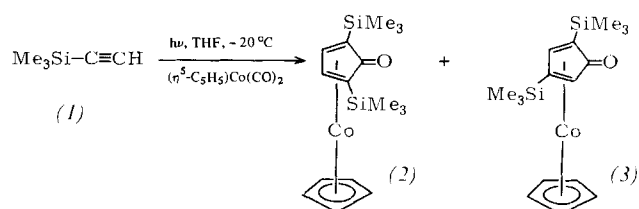
Das Interesse an cyclopentanoiden Naturstoffen hat zur Entwicklung einer Reihe neuer Cyclopentan-Synthesen ge-

[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. E. R. F. Gesing, J. P. Tane
Department of Chemistry, University of California, Berkeley; Materials and Molecular Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley, California 94720 (USA)

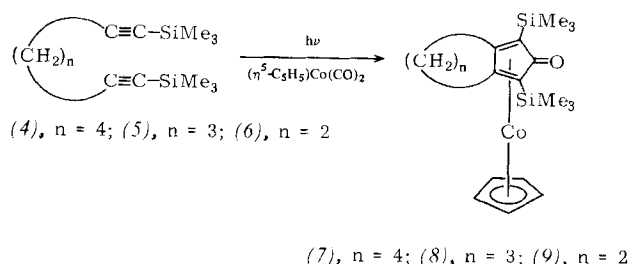
[**] Diese Arbeit wurde vom NIH (GM 22479) unterstützt. Herrn R. L. Brainerd danken wir für vorbereitende Experimente. E. R. F. G. erhielt ein NATO/DAAD-Forschungsstipendium (1979–1980), K. P. C. V. ist Fellow der A. P. Sloan Foundation (1976–1980) und Camille and Henry Dreyfus Teacher Scholar (1978–1983).

führt^[1]. Cyclopentadienone^[2] haben hierbei wegen ihrer starken Neigung zu Diels-Alder-Reaktionen, die nur durch Einführung synthetisch unvorteilhafter, voluminöser Substituenten wie z. B. *tert*-Butyl- und Phenylgruppen vermieden werden können, keine Rolle gespielt. Diese Verbindungen lassen sich durch Übergangsmetall-vermittelte Cyclisierung zweier Alkinmoleküle mit einem Molekül Kohlenmonoxid erzeugen und stabilisieren^[3]; diese Reaktion ist jedoch bei der Synthese organischer Verbindungen infolge niedriger Ausbeuten, geringer Selektivität, der Notwendigkeit spezifischer milder Entmetallierungsmethoden kaum angewendet worden.

Wir fanden, daß die Bestrahlung von (η^5 -C₅H₅)Co(CO)₂ in Gegenwart von Trimethylsilylacetylen (1) in Tetrahydrofuran (THF) bei –20 °C die dunkelroten Komplexe (2) und (3) mit ausgesprochener Chemo-^[4] und Regioselektivität (Verhältnis 3:1) in guten Ausbeuten (Tabelle 1) liefert. Höhere Temperaturen führen in steigendem Maße zu Alkintrimerisierungsprodukten.



Interessanterweise ergibt das sperrige η^5 -[C₅(CH₃)₅]Co(CO)₂ die Pentamethyl-Analoga von (2) und (3) im umgekehrten Produktverhältnis (1:3.7) – eine Beobachtung, die bei synthetischen Anwendungen von Bedeutung sein kann.



Aus den α,ω -Diinen (4) und (5) erhält man so die anellierte Cyclopentadienone (7) bzw. (8); (6) fordert andere Reaktionsbedingungen (Bestrahlen mit einer GE-Projektionslampe, 120 V, 250 W; siedendes *o*-Xylol, Infusionspumpentechnik), um das theoretisch interessante^[5], gespannte (9) in geringen Ausbeuten zu liefern (Tabelle 1).

Da die α -Silyl-substituierten Enone ausgezeichnete Michael-Acceptoren sind^[6], könnten die Cyclopentadienon-Liganden von (2), (7) und (8) wertvolle organische Synthone sein, wenn die Dekomplexierung ohne Dimerisierung möglich wäre. Sie gelingt in nahezu quantitativer Ausbeute bei Verwendung von Diammoniumcyanid in einem zweiphasigen Lösungsmittelsystem (CH₃CN/*n*-C₅H₁₂), wobei aus (7)–(9) die Verbindungen (11)–(13) (Tabelle 1) erhalten werden. Unter denselben Bedingungen ergibt (2) bei –20 °C das flüchtige (10) (11%) und dessen Dimer (14) (54%), dem die *exo*-Konfiguration zugeordnet wurde^[7]. (10) dimerisiert spontan bei 37 °C, jedoch kann das Monomer durch Blitz-Pyrolyse bei 550 °C (10⁻⁴–10⁻⁵ Torr) (Tabelle 1) quantitativ zurückgewonnen werden; damit hat man erstmals ein brauchbares Cyclopentadienon-Synthon zur Verfügung.