

Zu 0.96 g (5.78 mmol) (5) in 10 ml THF gibt man bei -78°C die äquivalente Menge *t*BuLi (in Pentan) und nach 1 h Röhren 0.23 g (2.89 mmol) BeCl_2 . Nach 16 h wird bei Raumtemperatur das Solvens abgezogen, durch Toluol ersetzt, filtriert und schließlich der aus dem Filtrat gewonnene Rückstand sublimiert (0.11 g; 11%).

Von allen Verbindungen liegen Elementaranalysendaten sowie ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR- und Massenspektren vor.

Eingegangen am 22. Oktober 1980 [Z 720]

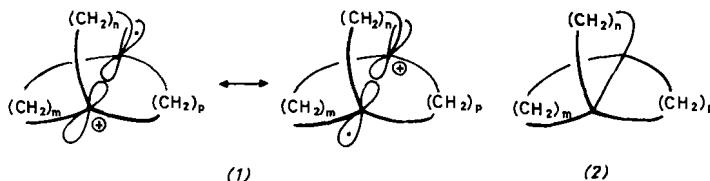
- [1] H. Schmidbaur, Pure Appl. Chem. 50, 19 (1978); 52, 1057 (1980).
- [2] H. Schmidbaur, J. Organomet. Chem. 200, 287 (1980).
- [3] H. Schmidbaur, G. Müller, U. Schubert, O. Orama, Angew. Chem. 90, 126 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 126 (1978); G. Müller, U. Schubert, O. Orama, H. Schmidbaur, Chem. Ber. 112, 3302 (1979); H. Schmidbaur, G. Müller, K. C. Dash, B. Milewski-Mahlra, ibid. 114, 441 (1981).
- [4] Versuche zur Herstellung dieser Verbindung aus $(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_3$ und HCl oder Cl_2 ergaben nur unreine Produkte: H. H. Sisler, M. A. Mathur, J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 1745 (1977).
- [5] G. Müller, Diplomarbeit, Technische Universität München 1977; vgl. auch [3, 4].
- [6] Herstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{POH}$ nach H.-J. Kleiner, Justus Liebigs Ann. Chem. 1974, 751. Umwandlung in das Kaliumsalz mit KH in Tetrahydrofuran.
- [7] H. Schmidbaur, G. Müller, Monatsh. Chem. 111, 1233 (1980).

σ -Gerüst-Radikalkationen – ein neuer Typ reaktiver Zwischenstufen^{**}

Von Peter Göltz und Armin de Meijere[†]

Professor Hans Herloff Inhoffen
zum 75. Geburtstag gewidmet

In polycyclischen Systemen, die ein Carbeniumion- und ein Radikalzentrum an je einem Brückenkopf enthalten, könnte eine Wechselwirkung zwischen den beiden Zentren zu einer Delokalisierung des einsamen Elektrons führen. Solche Radikalkationen (1) entsprächen dann Propellane



(2), deren für die zentrale Bindung maßgebendes Molekülorbital mit nur einem Elektron besetzt ist.

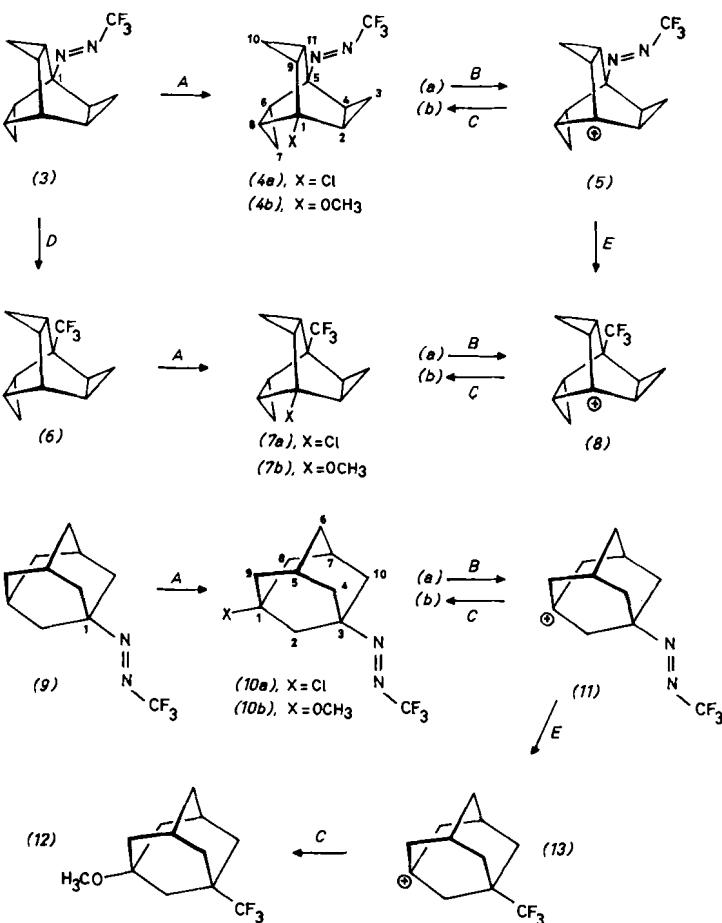
Obwohl bereits zahlreiche Propellane^[1], Brückenkopfcarbeniumionen^[2] und auch Brückenkopfradikale^[3] erzeugt und untersucht worden sind, ist noch kein Beispiel des Typs (1) beschrieben; bisher wurden lediglich semiempirische quantenchemische Rechnungen für ein solches System erwähnt^[4].

Wir berichten hier über eine neue allgemeine Methode, nach der Radikalkationen von Kohlenwasserstoffen mit reinem σ -Bindungsgerüst erzeugt werden können. Als Vorläufer für derartige Spezies kommen polycyclische Moleküle in Betracht, die je eine „nucleofuge“ und eine „radikofuge“ Abgangsgruppe an zwei Brückenkopfpositionen enthalten. Die Trifluormethylazo-Gruppe ist als radikofuge Abgangsgruppe besonders gut geeignet. So ließen sich die Trifluor-

[†] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. P. Göltz

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

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



methylazo-Derivate^[5] des Trishomobarrelens (3) und Adamantan (9) wegen ihrer relativ hohen Photostabilität mit

Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten (δ -Werte, TMS int.) sowie Schmelzpunkte der neuen Trishomobarrelen- und Adamantan-Derivate. Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und IR-Spektren.

(3), ^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$): 2.44 (q, 5-H), 0.90 (m, 2, 8, 9-H), 0.66 (m, 4, 6, 11-H, 3, 7, 10-H _{endo}), 0.18 (m, 3, 7, 10-H _{exo}); ^{13}C -NMR (CDCl_3): 74.5 (C-1), 23.6 (C-5), 13.8 (C-2, 8, 9), 11.0 (C-4, 6, 11), 1.5 (C-3, 7, 10), 121.15 (q, CF ₃ , $^1J_{\text{CF}} = 274.6$ Hz) (4a). $F_p = 91^{\circ}\text{C}$; ^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$): 1.09 (m, 3, 7, 10-H _{endo}), 4.6, 11-H, 0.87 (m, 2, 8, 9-H), 0.36 (m, 3, 7, 10-H _{exo}); ^{13}C -NMR (CDCl_3): 72.1 (C-5), 66.6 (C-1), 20.3 (C-2, 8, 9), 17.4 (C-4, 6, 11), 2.2 (C-3, 7, 10), 120.6 (q, CF ₃ , $^1J_{\text{CF}} = 275.0$ Hz)
(4b), ^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$): 3.31 (s, OCH ₃), 0.80–1.15 (m, 2, 8, 9-H; 3, 7, 10-H _{endo}), 4.6, 11-H; 0.24–0.51 (m, 3, 7, 10-H _{exo})
(5), ^1H -NMR ($\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SbF}_5/\text{TMS}$): 3.60–3.92 (m, 6H); 3.21–3.50 (m, 3H); 2.36–2.64 (m, 3H); ^{13}C -NMR ($\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SbF}_5/\text{TMS}$): 296.7 (C-1), 71.5 (C-2, 8, 9), 67.3 (C-5), 41.6 (C-4, 6, 11), 13.8 (C-3, 7, 10), 119.8 (q, CF ₃)
(6), ^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$): 2.42 (q, 5-H), 0.89 (m, 2, 8, 9-H), 0.60 (m, 3, 7, 10-H _{endo}), 4.6, 11-H; 0.17 (3, 7, 10-H _{exo}); ^{13}C -NMR (CDCl_3): 128.2 (q, CF ₃ , $^1J_{\text{CF}} = 279.1$ Hz), 39.1 (q, C-1, $^2J_{\text{CF}} = 27.3$ Hz), 22.5 (q, C-5, $^3J_{\text{CF}} = 0.5$ Hz), 9.75 (q, C-2, 8, 9, $^3J_{\text{CF}} = 2.8$ Hz), 9.5 (s, C-4, 6, 11), 1.1 (s, C-3, 7, 10)
(7a), $F_p = 115$ –116 °C; ^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$): 0.74–1.26 (m, 2, 4, 6, 8, 9, 11-H; 3, 7, 10-H _{endo}), 0.29–0.57 (m, 3, 7, 10-H _{exo}); ^{13}C -NMR (CDCl_3): 128.3 (q, CF ₃ , $^1J_{\text{CF}} = 279.5$ Hz), 66.3 (q, C-2, 8, 9, $^3J_{\text{CF}} = 0.8$ Hz), 38.0 (q, C-5, $^2J_{\text{CF}} = 29$ Hz), 18.5 (s, C-2, 8, 9), 13.3 (q, C-4, 6, 11, $^3J_{\text{CF}} = 2.74$ Hz), 1.4 (s, C-3, 7, 10)
(7b), ^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$): 3.26 (s, OCH ₃), 0.84–1.01 (m, 3, 7, 10-H _{endo}), 0.61–0.79 (m, 2, 4, 6, 8, 9, 11-H); 0.12–0.31 (m, 3, 7, 10-H _{exo})
(8), ^{13}C -NMR (CDCl_3): 299.7 (s, C-1), 74.5 (s, C-2, 8, 9), 42.9 (s, C-4, 6, 11), 13.9 (C-3, 7, 10); C-5 und CF ₃ waren zu schwach

(9), $F_p = 36^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): 2.24 (s, 3, 5, 7-H), 1.86 (d, 2, 8, 9-H), 1.78 (s, 4, 6, 10-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS): 120.0 (q, CF_3 , $J_{\text{CF}} = 273.7$ Hz), 71.4 (C-1), 39.8 (C-2, 8, 9), 36.3 (C-4, 6, 10), 29.1 (C-3, 5, 7);
 (10a), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): 2.42 (br. s, 2-H), 2.22 (s, 5, 7-H), 2.12 (s, 4, 10-H), 1.83 (br. s, 6-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS): 119.3 (q, CF_3 , $J_{\text{CF}} = 274.4$ Hz), 73.6 (C-3), 66.4 (C-1), 48.9 (C-2), 46.4 (C-8, 9), 38.1 (C-4, 10), 34.3 (C-6), 31.2 (C-5, 7);
 (10b), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): 3.25 (s, OCH_3), 2.44 (br. s, 2-H), 1.86 (s, 5, 7-H), 1.79 (s, 4, 8, 9, 10-H), 1.65 (6-H);
 (11), $^1\text{H-NMR}$ ($\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SbF}_5/\text{TMS}$): 5.08 (5, 7-H), 4.26 (2, 8, 9-H), 3.07 (4, 10-H), 2.28 (6-H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SbF}_5/\text{TMS}$): 299.0 (C-1), 116.3 (C-3), 75.0 (C-5, 7), 67.0 (C-2), 64.2 (C-8, 9), 37.0 (C-4, 10), 33.8 (C-6);
 (12), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): 3.24 (s, OCH_3), 2.32 (2-H), 1.75 und 1.72 (4, 5, 7, 8, 9, 10-H), 1.62 (6-H)

tert-Butylhypochlorit problemlos zu den difunktionellen Derivaten (4a) (59% Ausbeute) bzw. (10a) (25%) photochlorieren (Schema 1)^[6]. Bei der Umsetzung von (4a) und (10a) mit Antimonpentafluorid in Sulfonylchloridfluorid^[7] zeigte sich die hervorragende Beständigkeit der Trifluormethylazo-Gruppe gegenüber Lewis-Säuren; bei -100 bis -80°C erhielt man Lösungen der Brückenkopfcarbeniumionen (5) bzw. (11) mit intakter CF_3N_2 -Gruppe, die durch ihre ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Tabelle 1) charakterisiert wurden. Die Lösung von (5) – nicht von (11) – konnte 1 h auf -10°C erwärmt werden, ohne daß sie sich zersetzte, eine erneute Bestätigung für die außergewöhnliche Stabilität von Brückenkopfcarbeniumionen mit Trishomobarrelengerüst^[8]. Mit Natriummethanolat/Methanol-Lösung bei -70°C erhielt man aus (5) bzw. (11) nur die unumgelagerten Methoxy(trifluormethylazo)-Derivate (4b) bzw. (10b).

Lösungen der Carbeniumionen (5) bzw. (11) wurden bei -80°C je 18 h mit einer 500 Watt-Hg-Hochstdrucklampe^[9] bestrahlt. Dabei entstand ein erheblicher Anteil polymerer Produkte. Im erneut aufgenommenen $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Lösung von (5) waren sämtliche Signale mit Ausnahme des Signals für das substituierte Brückenkopf-C-Atom verdoppelt. Durch unabhängige Erzeugung des 5-Trifluormethyltrishomobarrelenyl-Kations (8) aus (6)^[5] über (7a) konnte gezeigt werden, daß die neuen Signale im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der bestrahlten Lösung von (5) zu (8) gehören. Bei der Absangreaktion dieser Lösung erhielt man neben (4b) (15%) auch 1-Methoxy-5-trifluormethyltrishomobarrelen (7b) (7%). Analog wurde mit der bestrahlten Lösung des Adamantyl-Kations (11) verfahren, von der wegen eines größeren Anteils polymerer Stoffe kein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum registriert werden konnte. Die Reaktion mit Natriummethanolat/Methanol lieferte aber sowohl (10b) (14%) als auch den Methylether (12) (12%).

Die Bildung der Trifluormethylradikal-Rekombinationsprodukte (8) und (13) bei der photolytischen Spaltung der CF_3N_2 -substituierten Carbeniumionen (5) bzw. (11) sind ein eindeutiger Hinweis auf die intermediären Käfig-Radikalkat-

ionen (14a) bzw. (15a). Über die Lebensdauer dieser neuartigen Spezies ist bisher nichts bekannt. Durch Versuche zum direkten ESR-spektroskopischen Nachweis^[10] sollte sich auch klären lassen, ob die freien Elektronen in (14a) und (15a) im Sinne von (14b) bzw. (15b) delokalisiert sind.

Eingegangen am 11. September 1980 [Z 721]

- [1] a) D. Ginsburg: Propellanes. Structure and Reactions. Verlag Chemie, Weinheim 1975; b) A. Greenberg, J. F. Lieberman: Strained Organic Molecules. Academic Press, New York 1978, S. 342ff.
- [2] R. C. Fort, Jr. in G. A. Olah, P. v. R. Schleyer: Carbonium Ions. Vol. 4. Wiley-Interscience, New York 1973, S. 1783.
- [3] T. Y. Luh, L. M. Stock, J. Org. Chem. 43, 3270 (1978), zit. Lit.
- [4] Siehe [1b], S. 360f.
- [5] P. Göltz, A. de Meijere, Angew. Chem. 84, 892 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 854 (1977).
- [6] E. S. Huyser in S. Patai: Chemistry of the Carbon-Halogen-Bond. Vol. 1. Wiley, New York 1973, S. 549.
- [7] G. A. Olah, Angew. Chem. 85, 183 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 173 (1973).
- [8] A. de Meijere, O. Schallner, Angew. Chem. 85, 400 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 399 (1973).
- [9] Hochdruck-Quecksilberdampfstrahler SP 500 W der Firma Philips GmbH, Hamburg.
- [10] In Zusammenarbeit mit Dr. K. U. Ingold, National Research Council, Ottawa.

Konfigurationsisomerisierung an *N,N*-disubstituierten Hydroxylamido(1-)-*O,N*-molybdän(vi)-Komplexen^[**]

Von Edgar Hofer, Wolfgang Holzbach und Karl Wieghardt^[†]

Mo^{VI}-Oxoanionen bilden mit *N,N*-disubstituierten Hydroxylaminen in wäßriger Lösung ($\text{pH} = 6$) die farblosen Neutralkomplexe (1a) und (1b)^[1,2]. In benzolischer Lösung rea-

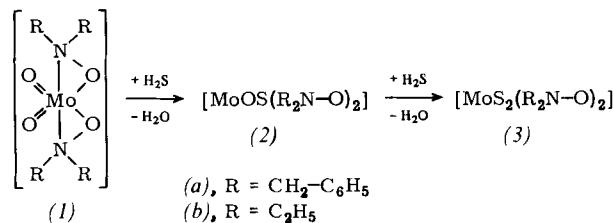


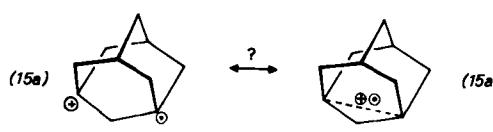
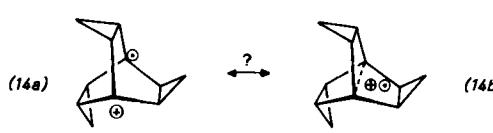
Tabelle 1. Physikalische Daten der Komplexe vom Typ (1)–(3).

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, 300 K, CDCl_3 , TMS int.), (1a): $\delta = 4.11$ ($d/J = 14.0$ Hz/4H), 4.23 ($d/J = 14.0$ Hz/4H), 7.43 (m/20 H); (2a): $\delta = 4.09$ ($s/4$ H), 4.23 ($d/J = 14.7$ Hz/2H), 4.51 ($d/J = 14.7$ Hz/2H), 7.42 (m/20 H); (3a): $\delta = 4.33$ ($s/8$ H), 7.38 (m/20 H); (1b): $\delta = 1.24$ ($t/J = 7.3$ Hz/12H), 3.07 ($dq/J = 14.0$ Hz und $J = 7.3$ Hz/4H); (2b): $\delta = 1.22$ ($t/J = 7.3$ Hz/6H), 3.29 ($dq/J = 14.0$ Hz und $J = 7.3$ Hz/4H); (3b): $\delta = 1.27$ ($t/J = 7.3$ Hz/2H), 3.25 ($dq/J = 13.5$ Hz und $J = 7.3$ Hz/2H), 3.54 ($dq/J = 13.5$ Hz und $J = 7.3$ Hz/2H); (3b): $\delta = 1.22$ ($t/J = 7.3$ Hz/12H); 3.14 ($dq/J = 13.5$ Hz und $J = 7.3$ Hz/4H), 3.46 ($dq/J = 13.5$ Hz und $J = 7.3$ Hz/4H). Koaleszenztemperaturen [a, b] ([D₂]-DMF), (1a): $T_c = 385$ K; (1b): $T_c = 409$ K, $\Delta G^+ = 86$ kJ/mol; (3b): $T_c = 370$ K, $\Delta G^+ = 77$ kJ/mol; (2a) und (2b) zersetzen sich vor Erreichen der Koaleszenz.

[a] ΔG^+ wurde für (1a) nicht berechnet, da das Näherungsverfahren nicht anwendbar ist; D. Kost, E. H. Raban, E. H. Carlson, Chem. Commun. 1971, 656; D. Kost, A. Zeichner, Tetrahedron Lett. 1974, 4533. [b] Oberhalb der Koaleszenz ergeben die diastereotopen Protonen von (1a) ein Singulett und von (1b) und (3b) jeweils ein Quadruplett.

[†] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. W. Holzbach
Anorganische Chemie I der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum
Dr. E. Hofer
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1b, D-3000 Hannover 1

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



Schema 1. A: hv , $t\text{BuOCl}$, CFCl_3 , -50°C , 4 h; B: SbF_5 , SO_2ClF , -80°C ; C: NaOCH_3 , CH_3OH , -78°C ; D: hv , $t\text{BuOH}$, 20°C , 96 h; E: hv , 18 h, -80°C .