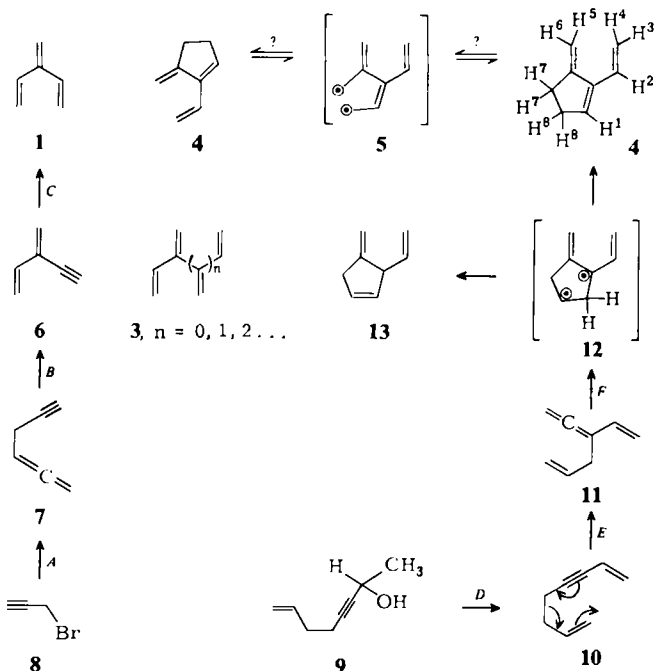


($\equiv 3$, $n = 1$) bekannt sind, wurde die mit ihnen beginnende Serie homologer Kohlenwasserstoffe **3** („Dendralene“) bisher vernachlässigt^[5]. Zur Herstellung der Dendralene werden klassische Reaktionen wie Eliminierungen und Kondensationen^[5] bevorzugt. Wir beschreiben hier außer einem neuen Weg zu **1** die Herstellung des konformativ teilweise fixierten 2-Vinylbutadiens **4**. Die beiden Synthesen sind insofern miteinander verwandt, als die Edukte bereits die erwünschte Anzahl von π -Elektronen und Kohlenstoffatomen enthalten. Bei **4** interessiert vor allem, ob dieses Molekül unter Bildung eines Diradikals **5** eine degenerierte 8π -Isomerisierung (Automerisierung) eingehen kann.



A: 1. Mg/Ether, 2. CuCl, 3. + **8** (60% Gesamtausbeute); B: 500°C, 49%; C: Lindlar-H₂, 60%; D: TsOH, 120–150°C/100 Torr, 24%; E: 400–500°C; F: 440°C. ¹H-NMR-Daten von **4** (CDCl₃): $\delta = 2.43$ (m, 2 H^a), 2.64 (m, 2 H^b), 4.84 (m, H^c), 4.99 (dt, H^d, $J_{5,7} = 2.6$, $J_{5,8} = 1.1$ Hz), 5.17 (dm, H^e), 5.53 (dm, H^f), 6.21 (ps, H^g), 6.39 (dddt, H^h, $J_{1,3} = 17.6$, $J_{1,4} = 11.1$, $J_{1,8} = 0.8$, $J_{1,2} = 1.1$ Hz).

Zur Herstellung von **1** wird Propargylbromid **8** zu 1,2-Hexadien-5-in **7** dimerisiert. **7** isomerisiert bei 500°C zu 2-Ethynyl-1,3-butadien **6**, das durch Lindlar-Hydrierung **1** ergibt^[5].

Edukt für **4** ist 1,7-Octadien-3-in **10**, das aus dem Alkenylalkohol **9**^[9] durch säurekatalysierte Dehydratisierung erhalten wird. Unter Cope-Umlagerung (400–500°C) isomerisiert **10** zum Allen **11**. Erwartungsgemäß^[10] reagiert **11** zum Diradikal **12**, das sich durch 1,2-Wasserstoffwanderung zu **4** und dessen nichtkonjugiertem Isomer **13** stabilisiert. Während bei 440°C 44% **4** und 52% **13** entstehen (Rest **10** und **11**, GC), ist **13** bei 500°C fast alleiniges Umlagerungsprodukt (93%, Rest **4**). Die Strukturzuordnung für **4** beruht auf ¹H- und ¹³C-NMR-Daten sowie dem Schwingungs- und dem Elektronenspektrum [Acetonitril, $\lambda_{\max} = 252$ nm ($\lg \epsilon = 3.7$)]. Im Vergleich zum konformativ freieren **1** [$\lambda_{\max} = 224$ nm ($\lg \epsilon = 4.4$)] weist **4** eine bathochrome Verschiebung auf, die näherungsweise derjenigen des vollständig fixierten 3-Methylen-1,4-cyclohexadiens entspricht [$\lambda_{\max} = 242$, sh bei 247 nm ($\lg \epsilon = 4.4$ ^{[12])}].

Pyrolyseexperimente mit Methylderivaten von **10** liefern die entsprechenden Abkömmlinge von **4** und **13**. Da über-

dies durch thermische Umlagerung von 1,2-Diethinylcyclobutan ein weiteres kreuzkonjugiertes Trien (1,2-Dihydropentalen) hergestellt werden kann, verspricht die thermische Umlagerung von Alkinen ein nützliches Verfahren zur Gewinnung verzweigter Polyolefine zu werden.

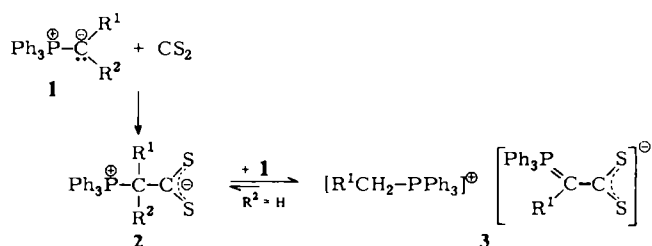
Eingegangen am 21. August 1981 [Z 45 b]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 640–645

- [1] Thermische Isomerisierungen, 10. Mitteilung. – 9. Mitteilung: H. Priebe, H. Hopf, R. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1210.
[5] Die bisher umfassendste Diskussion der spektroskopischen Eigenschaften kreuzkonjugierter Polyolefine (incl. **1**) enthält die Dissertation von A. Cassens (Universität Göttingen 1979), in der auch die Herstellung mehrerer Dendralene mit fixierter Struktur beschrieben ist. Vgl. außerdem: J. Kindler bzw. J. Janssen, Dissertation, Universität Göttingen 1975 bzw. 1979. Wir danken Prof. Dr. W. Lüttke für Information über diese Arbeiten und für weitere Literaturhinweise.
[9] H. Priebe, H. Hopf, *Angew. Chem.* 94 (1982) 299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 4.
[10] a) V. Dalacker, H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* 1974, 15; b) W. D. Huntsman, J. A. De Boer, M. H. Woosley, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5846.
[12] H. Plieninger, W. Maier-Borst, *Angew. Chem.* 75 (1963) 1177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 62.

2-Methyl-2-triphenylphosphonio-dithioproponat – ein photosensitiver Komplexligand mit labiler P—C-Bindung**

Von Udo Kunze*, Reinhard Merkel und Werner Winter

Alkylidenphosphorane **1** greifen Heteroallene nucleophil an^[1]. Über die komplexchemischen Eigenschaften der primären Additionsprodukte **2** war bisher nichts bekannt. Mit Carbondisulfid ergeben nur disubstituierte Ylide **1** stabile Betaine **2**^[4,5]; Ylide **1**, R¹ und/oder R² = H, bilden in der Regel spontan Phosphoniumsalze **3**^[4].



Durch Umsetzung von **2**, R¹ = R² = CH₃, mit Pentacarbonylmanganhalogeniden unter striktem Lichtausschluß (Molverhältnis 1:1 in Tetrahydrofuran, 1–3 d Rühren) erhält man in ca. 75% Ausbeute die violetten Tricarbonylkomplexe **4a–c**, die in Lösung äußerst lichtempfindlich sind und durch Laserstrahlung (Krypton-Laser, 647.1 nm, 1 W) spontan zersetzt werden.

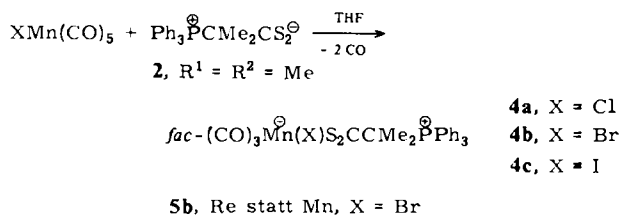
Die neuen Komplexe **4a–c** haben im Carbonylbereich je drei intensive IR-Absorptionen nahezu gleicher Frequenz, die eine faciale Tricarbonylanordnung anzeigen. Analog läßt sich der Rheniumkomplex **5b** aus BrRe(CO)₅

[*] Prof. Dr. U. Kunze, R. Merkel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen
Doz. Dr. W. Winter [*]
Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

[*] Röntgen-Strukturanalyse.

[**] Koordinationschemie funktioneller Phosphor-Ylide, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

oder besser $[\text{BrRe}(\text{CO})_4]_2$ herstellen. Die geringen Koordinationsverschiebungen im ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum weisen auf ähnliche Bindungsverhältnisse im freien und koordinierten Betain-Liganden **2** hin.



Bei der Umsetzung der Phosphoniumsalze **3**, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ oder H , mit $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ und $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ lassen sich die erwarteten *cis*-Tetracarbonylkomplexe mit anionischem Liganden (Anion von **3**) zwar IR-spektroskopisch nachweisen, aber nicht isolieren. Aus **2**, $\text{R}^1 = \text{CN}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ ^[7], erhielten wir den stabileren Cyan(phosphorandiyl)dithioacetato-Komplex als erstes Beispiel dieses Strukturtyps.

Zur Absicherung von **4a–c** und **5b** als zwitterionische Neutralkomplexe haben wir von **4b** und **5b** röntgenographische Kristallstrukturbestimmungen durchgeführt (Fig. 1). Beide Komplexe kristallisieren isomorph in der Raumgruppe $P2_1/c$, zersetzen sich jedoch bei Raumtemperatur im Röntgenstrahl. Wir haben deshalb die Reflexdaten bei -110°C gesammelt (keine Intensitätsabnahme).

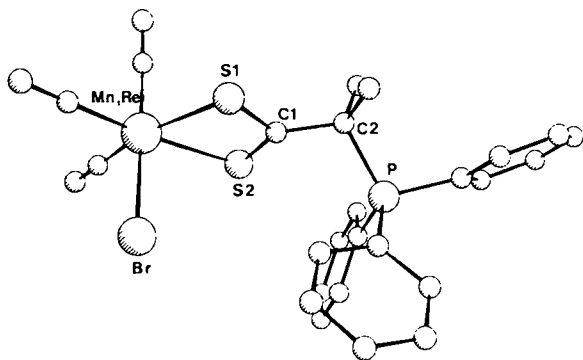


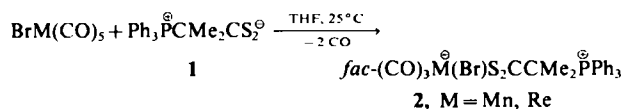
Fig. 1. Molekülstruktur von **4b** und **5b** bei -110°C im Kristall. Wichtigste Abstände und Winkel von **4b**: $\text{Mn}-\text{S}1$ 2.351(1), $\text{Mn}-\text{S}2$ 2.380(1), $\text{S}1-\text{C}1$ 1.691(5), $\text{S}2-\text{C}1$ 1.675(5), $\text{C}1-\text{C}2$ 1.522(6), $\text{P}-\text{C}2$ 1.863(5) Å; $\text{S}1-\text{C}1-\text{S}2$ $112.5(3)^\circ$; von **5b**: $\text{Re}-\text{S}1$ 2.488(1), $\text{Re}-\text{S}2$ 2.503(1), $\text{S}1-\text{C}1$ 1.717(4), $\text{S}2-\text{C}1$ 1.664(4), $\text{C}1-\text{C}2$ 1.526(5), $\text{P}-\text{C}2$ 1.876(4) Å; $\text{S}1-\text{C}1-\text{S}2$ $113.6(2)^\circ$.

Die Zersetzlichkeit der Kristalle bei Raumtemperatur unter Bestrahlung beruht vermutlich auf dem Bruch der $\text{P}-\text{C}2$ -Bindung, d. h. auf PPh_3 -Abspaltung. Wir haben von beiden Verbindungen Raumtemperaturdaten gemessen (Intensitätsabnahme 10–20% innerhalb 2–3 d, $R=0.07$ – 0.10); die mit diesen Daten erhaltenen „mittleren“ Strukturen zeigten deutlich eine „Abdrift“ der PPh_3 -Gruppen mit $\text{P}-\text{C}2$ -Abständen von ca. 2.0 Å!

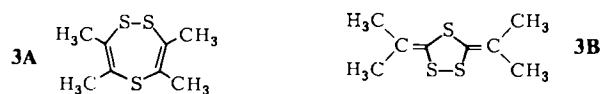
Bildung von Bis(isopropyliden)-1,2,4-trithiolan aus 2-Methyl-2-triphenylphosphonio-dithiopropionat**

Von Udo Kunze*, Reinhard Merkel und Werner Winter

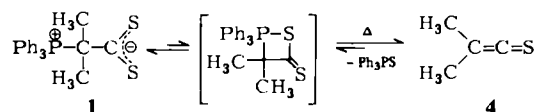
2-Methyl-2-triphenylphosphonio-dithiopropionat **1** reagiert mit Carbonylmangan- und -rheniumhalogeniden nur unter striktem Lichtausschluß zu einheitlichen *fac*-Tricarbonylkomplexen **2**^[1]:



Setzt man jedoch **1** mit $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ in siedendem Tetrahydrofuran (THF) unter Lichteinwirkung um, so entsteht eine orangefarbene Lösung, in der IR-spektroskopisch kein neuer Carbonylmetallkomplex nachweisbar ist. Beim Einengen fällt Pentacarbonylrheniumbromid nahezu vollständig wieder aus. Aus dem Filtrat läßt sich nach Abdampfen des Lösungsmittels ein gelbes Produkt der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}_3$ **3** absublimieren. Es erwies sich als identisch mit dem Produkt, das Schaumann und Grabley^[2] durch direkte Zersetzung von **1** erhalten hatten.



Von den möglichen Isomeren für **3** gaben Schaumann und Grabley aufgrund der beiden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale [$\delta=24.22$ (CH_3), 129.19 ($\text{C}=\text{C}$)] der 1,2,5-Trithiepin-Struktur **3A** den Vorzug. Wegen der für exocyclische Isopropyliden-Gruppen typischen ^1H -NMR-Signale [$\delta=1.93$ (s), 2.02 (s)] und des sehr intensiven Dimethylthioketen-Fragments im Massenspektrum (m/z 86) erschien uns die Formulierung als 1,2,4-Trithiolan **3B** wahrscheinlicher. Trithiolane sind recht stabil und entstehen auf zahlreichen Wegen^[3].



Die Bildung des Trithiolans **3B** läßt sich durch [3+2]-Cycloaddition des Betains **1** mit dem durch Wittig-Reaktion erzeugten Thioketen **4** erklären. Anders als bei den Betain-Komplexen **2** ist die PPh_3 -Eliminierung aus **1** thermisch aktiviert.

Eine Röntgen-Strukturanalyse^[4] bewies die Richtigkeit des Strukturvorschlags **3B** (Fig. 1). Das Molekül liegt auf einer zweizähligen kristallographischen Achse (durch $\text{S}1$ und die Mitte zwischen $\text{S}2$ und $\text{S}2'$); der Ring nimmt deshalb exakte Halbsesselkonformation ein. Beim sehr ähnlich gebauten Bis(cyclohexyliden)trithiolan wurde die gleiche Bevorzugung einer C_2 -Symmetrie des gesamten Moleküls beobachtet^[3], die allerdings in diesem Fall nicht kri-

Eingegangen am 11. Februar 1981,
in veränderter Fassung am 18. Februar 1982 [Z 50a]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 711–717

[1] C. N. Matthews, G. H. Birrum, *Acc. Chem. Res.* **2** (1969) 373.

[4] H. J. Bestmann, R. Engler, H. Hartung, K. Roth, *Chem. Ber.* **112** (1979) 28.

[5] E. Schaumann, F. F. Grabley, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1702.

[7] J. J. Pappas, E. Gancher, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 3877.

[*] Prof. Dr. U. Kunze, R. Merkel

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Doz. Dr. W. Winter [*]

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

[*] Röntgen-Strukturanalyse.

[**] Koordinationschemie funktioneller Phosphor-Ylide, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 1. Mitteilung: [1].