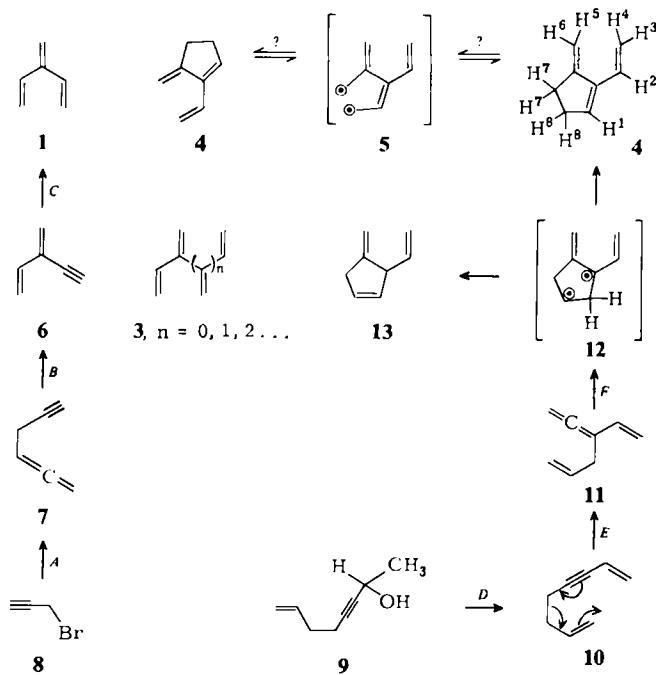


($\equiv 3$, $n=1$) bekannt sind, wurde die mit ihnen beginnende Serie homologer Kohlenwasserstoffe **3** („Dendralene“) bisher vernachlässigt^[5]. Zur Herstellung der Dendralene werden klassische Reaktionen wie Eliminierungen und Kondensationen^[5] bevorzugt. Wir beschreiben hier außer einem neuen Weg 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 8 π -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): δ = 2.43 (m, 2H^a), 2.64 (m, 2H^b), 4.84 (m, H^b), 4.99 (dt, H^b, J_{5b} = 2.6, J_{5a} = 1.1 Hz), 5.17 (dm, H^a), 5.53 (dm, H^a), 6.21 (ps, H^b), 6.39 (dddt, H^b, J_{13} = 17.6, J_{14} = 11.1, J_{18} = 0.8, J_{12} = 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, $\lambda_{\text{max}} = 252$ nm ($\lg \epsilon = 3.7$)]. Im Vergleich zum konformativ freieren **1** [$\lambda_{\text{max}} = 224$ nm ($\lg \epsilon = 4.4$)] weist **4** eine bathochrome Verschiebung auf, die näherungsweise derjenigen des vollständig fixierten 3-Methylen-1,4-cyclohexadiens entspricht [$\lambda_{\text{max}} = 242$, 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.

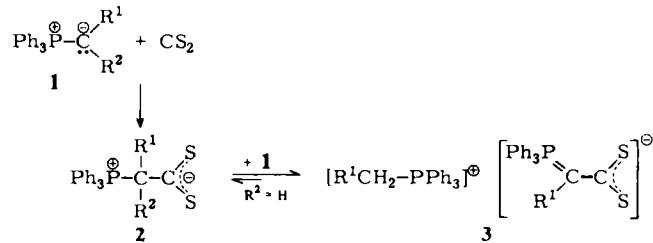
Eingegangen am 21. August 1981 [Z 45 b]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 640–645

- [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-dithiopropionat – ein photosensitiver Komplexligand mit labiler P—C-Bindung**

Von Udo Kunze*, Reinhard Merkel und Werner Winter

Alkylidienphosphorane **1** greifen Heteroallene nucleophil an^[11]. Über die komplexchemischen Eigenschaften der primären Additionsprodukte **2** war bisher nichts bekannt. Mit Carbonyldisulfid 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

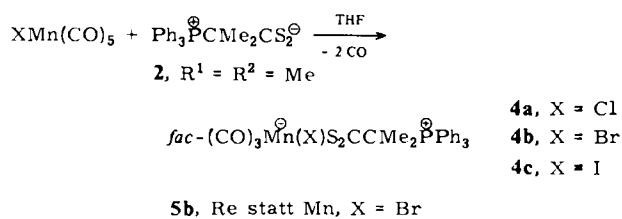
Doz. Dr. W. Winter [+]

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**, $R^1 = CH_3$ oder H, mit $BrMn(CO)_5$ und $BrRe(CO)_5$ lassen sich die erwarteten *cis*-Tetracarbonylkomplexe mit anionischem Liganden (Anion von **3**) zwar IR-spektroskopisch nachweisen, aber nicht isolieren. Aus **2**, $R^1 = CN$, $R^2 = H^{[7]}$, 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).

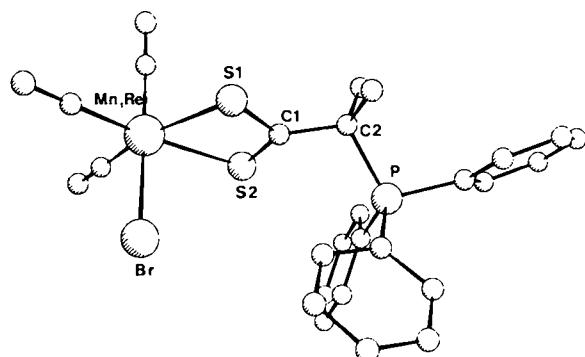
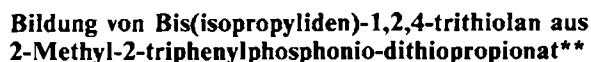


Fig. 1. Molekülstruktur von **4b** und **5b** bei -110°C im Kristall. Wichtigste Abstände und Winkel von **4b**: Mn—S1 2.351(1), Mn—S2 2.380(1), S1—C1 1.691(5), S2—C1 1.675(5), C1—C2 1.522(6), P—C2 1.863(5) Å; S1—C1—S2 112.5(3) $^{\circ}$; von **5b**: Re—S1 2.488(1), Re—S2 2.503(1), S1—C1 1.717(4), S2—C1 1.664(4), C1—C2 1.526(5), P—C2 1.876(4) Å; S1—C1—S2 113.6(2) $^{\circ}$.

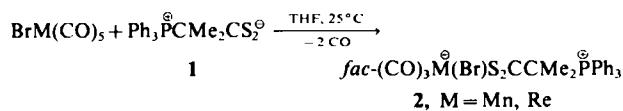
Die Zersetzung der Kristalle bei Raumtemperatur unter Bestrahlung beruht vermutlich auf dem Bruch der P—C₂-Bindung, d. h. auf PPh₃-Abspaltung. Wir haben von beiden Verbindungen Raumtemperaturdaten gemessen (Intensitätsabnahme 10–20% innerhalb 2–3 d, $R = 0.07\text{--}0.10$); die mit diesen Daten erhaltenen „mittleren“ Strukturen zeigten deutlich eine „Abdrift“ der PPh₃-Gruppen mit P—C₂-Abständen von ca. 2.0 Å!

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

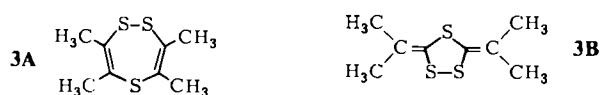


Von Udo Kunze*, Reinhard Merkel und Werner Winter

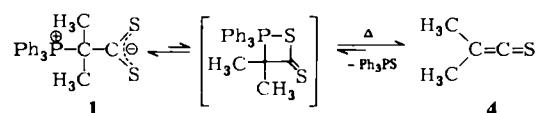
2-Methyl-2-triphenylphosphonio-dithiopropionat **1** reagiert mit Carbonylmangan- und -rheniumhalogeniden nur unter striktem Lichtausschluß zu einheitlichen *fac*-Tricarbonylkomplexen **2**^[1]:



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 S1 und die Mitte zwischen S2 und S2'); 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-

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

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

Doz. Dr. W. Winter [+]

Doz. Dr. W. Winter
Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen
Röntgen-Strukturanalyse

[*] Röntgen-Strukturanalyse.

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

- [1] C. N. Matthews, G. H. Birr, *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.