

schwache Signale auf ($< -105^{\circ}\text{C}$). Die Änderungen bei höherer Temperatur schreiben wir der Reorientierung des MS_3 -Ringes („Ring-flipping“^[4]) zu, die schließlich so langsam wird, daß die Me_3C_5 -Protonen in pseudoaxialer und äquatorialer Umgebung aufgelöste Signale ergeben. Die Änderungen bei tiefer Temperatur glauben wir auf die verlangsamte Rotation der Me_3C_5 -Ringe um die Ring-Metall-Achse zurückführen zu können. Die „Ring-flipping“-Barriere beträgt für beide Komplexe $40 \pm 2 \text{ kJ/mol}$, und sie ist kleiner als bei den Pentasulfiden, wobei dort der TiS_5 -Ring eine viel höhere Barriere aufweist als die anderen MS_5 -Ringe.

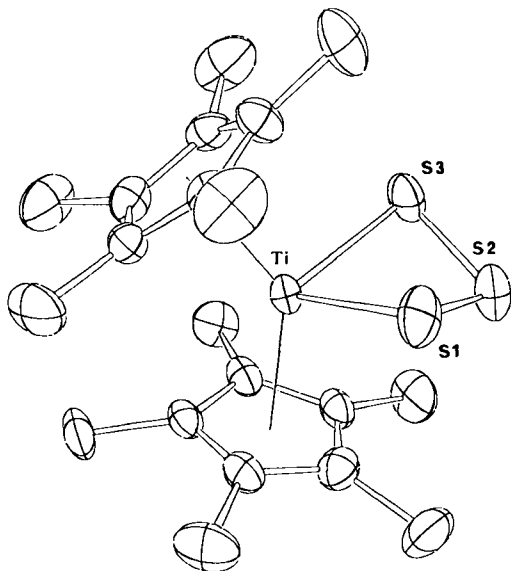


Fig. 1. Struktur von $(\text{Me}_3\text{C}_5)_2\text{TiS}_3$ im Kristall (ORTEP-Zeichnung, Methylprotonen weggelassen). $P2_1/c$, $a = 8.770(8)$, $b = 13.885(6)$, $c = 17.20(1) \text{ \AA}$, $\beta = 103.75(6)^{\circ}$. Einkristall-Diffraktometer (Picker FACS-1, Software vom National Research Council of Canada), $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, θ - 2θ -Scan, $3.5^{\circ} < 2\theta < 45^{\circ}$, 1829 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, direkte Methoden, $R = 5.8\%$. Wichtigste Bindungslängen [Å] und -winkel $[\circ]$ (teilweise gemittelt, Werte in eckigen Klammern gelten für $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_3$ ^[3b]): TiS 2.413(4), SS 2.041(5), $(\text{Me}_3\text{C}_5)\text{Ti}(\text{Me}_3\text{C}_5)$ 136.85(3) [$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)$ 133.7], STiS 84.44(9) [94.6], TiSS 76.34(1) [108.00(8)], SSS 105.3(1) [104.9(1)].

Während bei Metallacyclosulfanen des $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ -Systems mit 4A-Metallen sechsgliedrige Ringe am stabilsten sind, bilden sich im $(\text{Me}_3\text{C}_5)_2\text{M}$ -System sogar in Gegenwart von Schwefel im Überschuß nur viergliedrige Ringe.

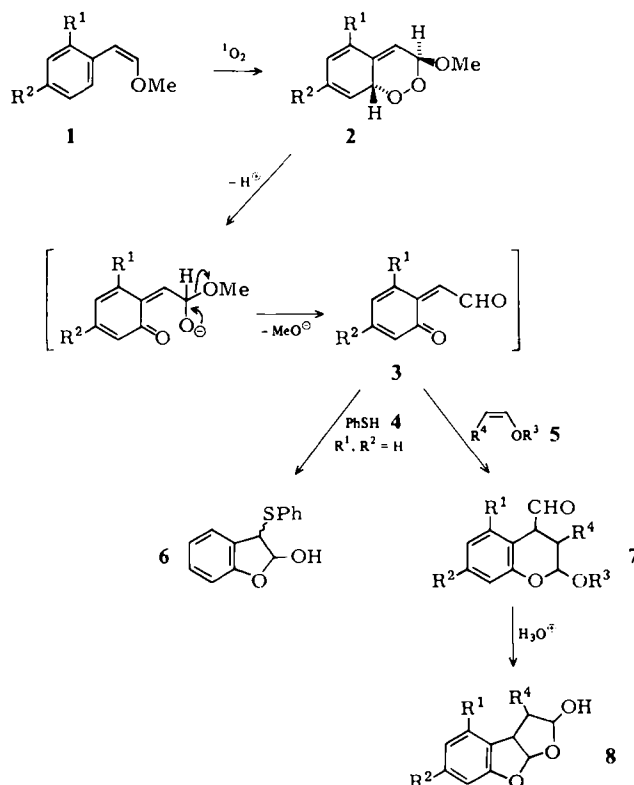
Eingegangen am 31. März 1981,
in veränderter Fassung am 22. Juli 1981 [Z 90]

- [1] a) H. Köpf, B. Block, M. Schmidt, *Chem. Ber.* 101 (1968) 272; b) siehe M. Schmidt, G. G. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 451, zit. Lit.
[2] a) J. M. McCall, A. Shaver, *J. Organomet. Chem.* 193 (1980) C 37 und unveröffentlichte Resultate; b) 0.388 g $(\text{Me}_3\text{C}_5)_2\text{TiCl}_2$ [5] in wasser- und O_2 -freiem Tetrahydrofuran (THF) wurden in eine THF-Lösung von Schwefel (Molverhältnis 1:3/8 S_8) und Li_2S_2 eingetropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur und 10.5 h Erhitzen unter Rückfluß wurde das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit CH_2Cl_2 ($2 \times 25 \text{ mL}$) extrahiert. Der filtrierte Extrakt ergab beim Eindampfen im Vakuum purpurfarbene Mikrokristalle, nach Umkristallisieren aus THF/Pentan schwarze Kristalle (Ausb. 55%, $\text{Fp} = 149 - 152^{\circ}\text{C}$).
[3] a) Unsymmetrisch gebunden ist der Allylligand in $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiC}_3\text{H}_5$; siehe R. B. Helmholtz, F. Jelinek, H. A. Martin, A. Vos, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 86 (1967) 1263; b) E. F. Epstein, I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* 26 (1971) 229.
[4] Diese Daten sind ebenfalls mit der Rotation des S_3^{2-} -Liganden nach Art von π -Allylgruppen konsistent.
[5] J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5087.

***o*-Benzochinon-monoformylmethide durch sensibilisierte Photooxygenierung von *cis*- β -Methoxystyrolen**

Von Masakatsu Matsumoto und Keiko Kuroda*

Das reaktive *o*-Chinonmethid^[1] wird oft als Zwischenstufe durch Dehydratation^[2] oder Pyrolyse^[3] bei hoher Temperatur erzeugt. Vor allem wegen dieser scharfen Bedingungen ist es kaum versucht worden, Chinonmethide zu synthetisieren, die labile funktionelle Gruppen enthalten. Wir berichten über die Gewinnung der neuen *o*-Chinonmethide 3, die eine Formylgruppe am exocyclischen Kohlenstoffatom enthalten, aus cyclischen Peroxiden 2 der *cis*- β -Methoxystyrole 1 unter milden Bedingungen. Diese Chinon-Derivate 3 reagieren mit Enolethern 5 zu 4-Formylchromanen 7, die sich als vielseitige Edukte zur Synthese von Furobenzofuran-Mycotoxinen eignen.



1	R ¹	R ²	5	R ³	R ⁴	7		
1a	H	H	+	5a	<i>i</i> Bu	H	→	7a
1a	H	H	+	5b	—CH ₂ CH ₂ —		→	7b
1a	H	H	+	5c	Me	Ph	→	7c
1b	H	MeO	+	5a	<i>i</i> Bu	H	→	7d
1c	PhCH ₂ O	MeO	+	5a	<i>i</i> Bu	H	→	7e

Sensibilisierte Photooxygenierung von *cis*- β -Methoxystyrol 1a bei tiefer Temperatur ergibt quantitativ des instabile Endoperoxid 2a^[4a], das bei Raumtemperatur zu einem komplizierten Produktgemisch zerfällt^[4b,c]. In Gegenwart von Isobutylvinylether 5a im Überschuß bildet sich jedoch 4-Formylchroman 7a in 68% Ausbeute^[5]. Wir nehmen an, daß sich 2a zum Chinonmethid 3a und zu Methanol zerlegt und die Diels-Alder-Addition von 3a an 5a zum Pro-

[*] Dr. M. Matsumoto, K. Kuroda
Sagami Chemical Research Center
Nishi-Ohnuma 4-4-1, Sagamihara, Kanagawa 229 (Japan)

dukt **7a** führt. Daß intermediär **3a** entsteht, wurde zusätzlich durch Reaktion von **2a** mit einem Nucleophil wie Thiophenol **4** bestätigt, die eine Mischung der stereoisomeren Lactole **6** in 45% Ausbeute ergibt.

Die Addition von **3a** an 2,3-Dihydrofuran **5b** bzw. *cis*- β -Methoxystyrol **1a** (\equiv **5c**) liefert die 4-Formylchromane **7b** (13%) bzw. **7c** (54%). Die Ring-substituierten *cis*- β -Methoxystyrole **1b** und **1c** setzen sich mit **5a** zu den Chromanen **7d** bzw. **7e** in 29 bzw. 39% Ausbeute um. – Das Peroxid aus dem *trans*-Isomer von **1a** ist dagegen für diese Reaktionen wenig geeignet.

Die Formylchromane **7** sind nützliche Edukte; so bilden sie mit sauren Katalysatoren wie H_2SO_4 die Furobenzofurane **8**. Die hier beschriebene Reaktionssequenz ließ sich zur Synthese von Mycotoxinen mit Furobenzofuran-Gerüst wie Sterigmatocystin und Aflatoxinen heranziehen^[4d].

Eingegangen am 3. Februar 1981 [Z 89]

- [1] Übersicht: J. Colonge, G. Descotes in J. Hamer: *1,4-Cycloaddition Reactions*. Academic Press, New York 1967, S. 217; H. U. Wagner, R. Gompfer in S. Patai: *The Chemistry of Quinonoid Compounds*, Wiley, New York 1974, Pt. 2, S. 1145.
- [2] G. Dumas, P. Rumpf, C. R. Acad. Sci. 242 (1956) 2574.
- [3] a) W. S. Emerson, G. H. Birum, R. I. Longley, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 1312; b) H. Fiesselmann, J. Ribka, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 89 (1939) 40.
- [4] a) D. Lerdal, C. S. Foote, Tetrahedron Lett. 1978, 3227; b) M. Matsumoto, K. Kuroda, *ibid.* 1979, 1607; c) die Mischung enthält Produkte, die von **3** herrühren könnten (siehe [4b]); d) M. Matsumoto, K. Kuroda, noch unveröffentlicht.
- [5] **7a**: 0.67 g (5 mmol) **1a** und 5 mg Tetraphenylporphyrin in 20 mL CH_2Cl_2 wurden unter O_2 bei $-78^\circ C$ mit sichtbarem Licht bestrahlt, bis die berechnete Sauerstoffmenge aufgenommen war (ca. 4 h). Nach Zusatz von 5 g **5a** wurde die Mischung 15 h bei $5^\circ C$ aufbewahrt. Vakuumdestillation, Chromatographie an SiO_2 (Wako C-200) und Elution mit CH_2Cl_2 ergaben 747 mg **7a** (68% bez. auf umgesetztes **1a**); $K_p = 100^\circ C/0.24$ Torr, 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 0.78$ (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), 0.81 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), 1.52–2.00 (m, 1H), 2.00–2.20 (m, 2H), 3.12–3.60 (m, 2H), 3.57–3.80 (m, 1H), 5.05–5.16 (m, 1H), 6.66–7.18 (m, 4H), 9.56 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H).

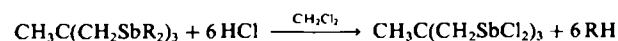
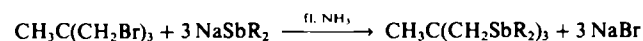
Synthese eines all-*cis*-Organocyclotristibans und dessen Pentacarbonylchrom-Komplexes**

Von Jochen Ellermann* und Adolf Veit

Professor Wolfgang Beck zum 50. Geburtstag gewidmet

Bisher sind von Stibanen der allgemeinen Formel $(RSb)_n$ neben Polymeren^[1] nur das Organocyclohexastiban $(C_6H_5Sb)_6 \cdot C_6H_6$ ^[2a] und das -cyclotetastiban (*t*- C_4H_9Sb)₄^[2b,c] bekannt geworden. Uns gelang jetzt die Synthese des ersten all-*cis*-Organocyclotristibans.

Umsetzung des in zwei Schritten nach



1

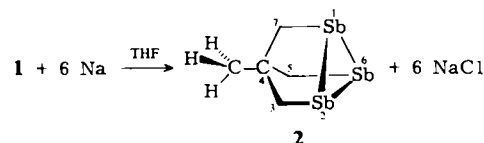
zugänglichen ($R = C_6H_5$)^[3] Tris(dichlorstibans) **1** mit Natrium in Tetrahydrofuran (THF) führt zum kristallinen 4-Methyl-1,2,6-tristiba-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan **2**.

Zusammensetzung und Struktur von **2** sind durch Elementaranalyse, osmometrische Molekulargewichtsbestimmung und Massenspektren (FD, EI)^[4] gesichert. Das oxidationsempfindliche Cyclotristiban ist sublimierbar und

[*] Prof. Dr. J. Ellermann, A. Veit

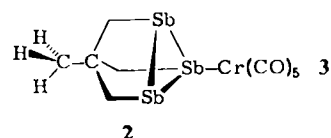
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Beiträge zur Chemie polyfunktioneller Liganden, 72. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt. – 71. Mitteilung: J. Ellermann, M. Lietz, K. Geibel, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.



gut löslich in THF, mäßig löslich in Diethylether, CH_2Cl_2 sowie $CHCl_3$, nahezu unlöslich in Petrolether, Methanol oder Benzol. Sein 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$, TMS int.) zeigt zwei Singuletts bei $\delta = 1.42$ (CH_2) und 1.65 (CH_3) im Intensitätsverhältnis 2 : 1. Die stärkste Bande des Festkörper-Raman-Spektrums bei 210 cm^{-1} ist der Valenzschwingung A_1 des Antimon-Dreirings zuzuordnen; die für **2** unter Annahme von C_{3v} -Molekülsymmetrie weiterhin zu erwartende $\nu(Sb_3)$ -Schwingung (E) ordnen wir der mittelstarken Raman-Bande bei 151 cm^{-1} [FIR-Spektrum: $147\text{ (m)}\text{ cm}^{-1}$] zu.

Mit $Cr(CO)_5 \cdot THF$, das aus Hexacarbonylchrom(0) durch UV-Bestrahlung in THF hergestellt wird, reagiert **2** im Molverhältnis 1 : 1 zum Komplex **3** (Molekülsymmetrie: C_s)^[5].



Bei der η^1 -Koordination von **2** an $Cr(CO)_5$ wird im Raman-Spektrum $\nu(Sb_3)$ (E) bei 151 cm^{-1} aufgespalten (154 und 140 cm^{-1} , $A' + A''$); gleichzeitig tritt eine neue Bande bei 227 cm^{-1} auf, die wir der Cr-Sb-Valenzschwingung zuzuordnen.

Arbeitsvorschrift: Alle Operationen werden unter Stickstoff und in wasserfreien Lösungsmitteln ausgeführt. – Zu 0.73 g (1.13 mmol) **1** in 30 mL THF werden unter Rühren 1 g (43.50 mmol) granuliertes Natrium gegeben. Man erhitzt 0.5 h unter Rückfluß und filtriert die erkaltete Lösung bei beginnender Orangefärbung von überschüssigem Na, ungelöstem NaCl und Zersetzungsprodukten ab. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 mL THF gewaschen und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum abgezogen. Das Rohprodukt läßt sich durch Sublimation ($100^\circ C/0.5$ Torr) reinigen: Ausbeute 285 mg (61%) **2**, gelbe Kristalle, Subl. $216\text{--}218^\circ C$. – 32 mg (0.145 mmol) $Cr(CO)_6$ werden in 3 mL THF unter Rühren 2 h mit UV-Licht bestrahlt, die Lösung dann innerhalb 5 min zu 63 mg (0.145 mmol) **2** in 15 mL THF getropft. Nach 2 h bei $20^\circ C$ zieht man das Solvens ab, nimmt das ölige Produkt mit 4 mL CH_2Cl_2 auf, filtriert von Unlöslichem ab und gibt 20 mL Petrolether hinzu. Nach 2 d bei $-78^\circ C$ scheidet sich analysenreines **3** ab: Ausbeute 65 mg (72%), dunkelrote Kristalle, Zers. $231\text{--}234^\circ C$.

Eingegangen am 9. November 1981 [Z 93]

[1] Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Sb Organoantimony Compounds Part 2, 8th Ed., S. 150, Springer-Verlag, Berlin 1981.

[2] a) K. Issleib, A. Balszuweit, Z. Anorg. Allg. Chem. 419 (1976) 87; b) K. Issleib, B. Hamann, L. Schmidt, *ibid.* 339 (1965) 298; c) H. J. Breunig, Z. Naturforsch. B 33 (1978) 242.

[3] J. Ellermann, A. Veit, unveröffentlicht.

[4] Das Molekülion m/z 432 tritt mit 73% rel. Häufigkeit auf; daneben werden als Fragmente beobachtet: 417 ($M - CH_3$; 13%), 377 (CH_2Sb_3 ; 7%), 363 (Sb_3 ; 100%), 255 ($CHSb_2$; 2%), 242 (Sb_2 ; 15%), 190 ($M - Sb_2$; 2%), 175 ($C(CH_2)_3Sb$; 11%), 135 (CH_2Sb ; 10%), 121 (Sb ; 13%), 69 ($CH_3C(CH_2)_3$; 22%). Die Massenangaben sind auf das Isotop ^{121}Sb bezogen. Die Isotopenmuster entsprechen den Erwartungen.

[5] MS: m/z 624 (M^+ ; 2%), 484 ($M - 5 CO$, sukzessiv; 5%), 432 (**2**; 98%), 417 (**2** - CH_3 ; 8%), 415 (Sb_3Cr ; 1%), 363 (Sb_2 ; 100%); die weitere Fragmentierung entspricht der von **2**. IR (KBr): 2055, 1980, 1955, 1920; (CH_2Cl_2): 2062, 1995, 1948 cm^{-1} (CO). Raman (fest): 2052, 1974, 1959, 1925, 1908 (CO); 227 (CrSb); 196, 154, 140 cm^{-1} (Sb_3). 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 1.70$ (s, 6 H, CH_2), 1.76 (s, 3 H, CH_3).