

des Benzolrings stabilisiert. Bei der Hydrierung von **1** (5% Pd/C, Toluol, 20 °C, 1 bar H₂) erscheint nach 15 min die tiefgrüne Farbe von **3**; nach Filtration und Abziehen des Solvens im Vakuum verbleibt ein grünschwarzes Pulver. Das Massenspektrum (*m/z* 283.114 (*M*⁺)) und das Dublett im Mößbauer-Spektrum (IS = 0.73 mm s⁻¹; QS = 0.50 mm s⁻¹) sind charakteristisch für **3**^[3]. Mit den Mößbauer-Absorptionsfaktoren^[4] für **1**, **2** und **3** läßt sich der Anteil an **3** in der Mischung zu 62.5% berechnen. Die Hydrierung wurde IR-spektroskopisch beobachtet (Abnahme der ν(C=C)-Bande von **1** bei 1600 cm⁻¹ und Zunahme der ν(*exo*-C—H)-Bande von **2** bei 2750 cm⁻¹ (Fig. 1). Der zweite Schritt **3** → **2** kann auch mit kristallinem **3**^[3b] unter den angegebenen Bedingungen durchgeführt werden. Der erste Schritt ist eine Reduktion Fe^{III} → Fe^I, der zweite eine Oxidation Fe^I → Fe^{II} durch H₂.

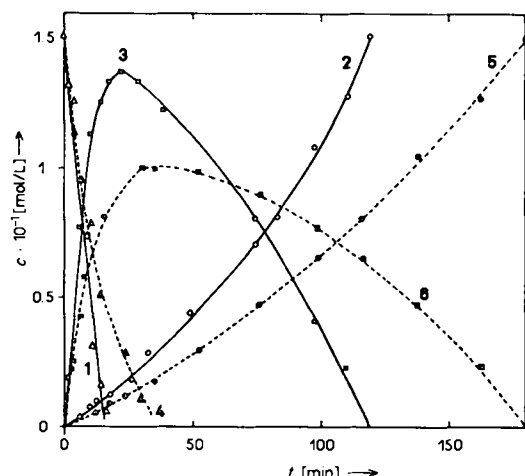
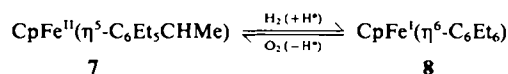


Fig. 1. Hydrierung von **1** via **3** zu **2** (—) und von **4** via **6** zu **5** (---) bei 20 °C; Konzentrationen *c* IR-spektroskopisch ermittelt.

Wie **1** verhält sich auch das Pentamethylcyclopentadienyl-Analogon **4**^[2c], das über **6**^[3b] zu **5**^[2c] reduziert wird (Fig. 1). Schließlich reagiert auch die Ethylverbindung **7**^[2c] (5% Pd/C, 20 °C, 1 bar H₂, *t*_{1/2} = 8 h) ausschließlich zum d⁷-Komplex **8**^[3b] (Cp = η⁵-C₅H₅).



H₂ kann bei der Hydrierung homolytisch oder heterolytisch gespalten werden^[5]; in allen bisher bekannten Fällen wurde das H-Atom jedoch auf ein Metallatom übertragen.

Die Komplexe **3**, **6** und **8** sind nicht nur Reservoir für Elektronen, sondern auch für H-Atome. – **3**, **6** und **8** bilden die exocyclischen Olefine **1**, **4** und **7** durch H-Atom-Abstraktion mit O₂ zurück.

Eingegangen am 26. Juli,
in veränderter Fassung am 13. September 1982 [Z 104]

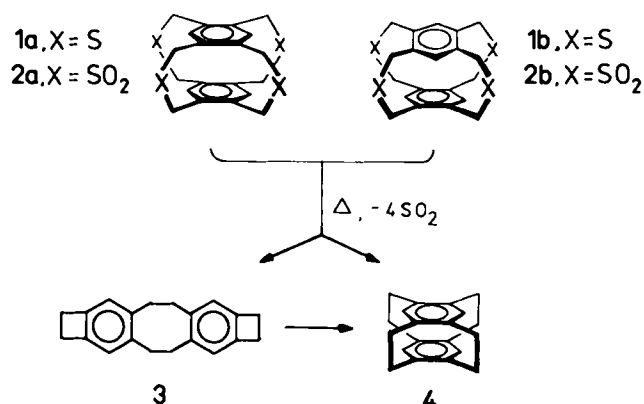
- [1] a) P. L. Rylander: *Catalytic Hydrogenations in Organic Synthesis*, Academic Press, New York 1979; b) vgl. [1a], Kap. 3, S. 31–63.
- [2] a) D. Astruc, E. Román, J.-R. Hamon, P. Batail, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2240; b) D. Astruc, J.-R. Hamon, E. Román, P. Michaud, *ibid.* 103 (1981) 7502; c) J.-R. Hamon, D. Astruc, E. Román, P. Batail, J. J. Mayerle, *ibid.* 103 (1981) 2431.
- [3] a) D. Astruc, J.-R. Hamon, G. Althoff, E. Román, P. Batail, P. Michaud, J. P. Mariot, F. Varret, D. Cozak, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5545; b) J.-R. Hamon, D. Astruc, P. Michaud, *ibid.* 103 (1981) 759.
- [4] Die Mößbauer-Absorptionsfaktoren für **1**, **2** und **3** betragen 0.10 bei 293 K; a) J. P. Mariot, F. Varret, P. Lerchereuil, persönliche Mitteilung; b) P. Lerchereuil, Diplomarbeit, Le Mans.
- [5] M. B. Mooiman, J. M. Pratt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 33.

Neue einfache Synthese mehrfach *ortho*-verbrückter Phan-Kohlenwasserstoffe und von Dihydrocyclobutabenzolen

Von Brigitte Klieser und Fritz Vögtle*

Die kürzlich von uns ausgearbeitete Caesium-katalysierte Sulfid-Cyclisierung ermöglichte die Einstufen-Synthese mehrfach *ortho*-verbrückter Benzolringe^[1], z. B. von **1**; darauf aufbauend gelang uns nun durch Sulfonpyrolyse die Synthese mehrfach 1,2-verklammerter Phan-Kohlenwasserstoffe in wenigen einfachen Schritten sowie – als überraschende Zugabe – von verketteten Dihydrocyclobutabenzolen. Mehrfach *ortho*-verbrückte Phane waren bisher nicht aus Sulfonen erhältlich^[2], wohl aber die *meta*-verbrückten Analoga^[3].

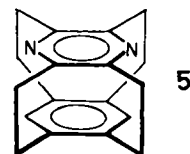
Das aus dem Gemisch der Tetrasulfide **1a**, **b**^[1] erhältliche Sulfon-Gemisch **2a**, **b** ergibt bei 600 °C/0.005 Torr (Sublimationstemperatur 550 °C) nicht das erwünschte vierfach verklammerte Phan **4**^[4], sondern das zweifach verbrückte 1,2-Dihydrocyclobutabenzol **3**. Die ¹H-NMR-Daten von **3**^[5] und **4**^[4] stimmen mit Literaturwerten überein.



Bei der Pyrolyse von **2** bei höherer Temperatur (750 °C/0.15 Torr; Sublimationstemperatur 700 °C) konnten wir jedoch in ca. 40% Ausbeute ein 1:2-Gemisch von **3** und **4** isolieren (¹H-NMR- und massenspektroskopisch identifiziert).

Unser experimenteller Befund, daß zunächst nicht das [2.2.2.2]Cyclophan **4**, sondern 1,2,4,5,7,8,10,11-Octahydrobiscyclobuta[4,5]benzo[1,2-a:1',2'-e]cycloocten **3** entsteht, ist deshalb interessant, weil **3** in der Vielstufensynthese von **4**^[5] als Zwischenprodukt auftritt und **4** durch thermische Behandlung aus **3** bereits erhalten wurde.

Der neue Syntheseweg über eine „*ortho*-Sulfonpyrolyse“ bietet nicht nur den Vorteil der geringen Stufenzahl sowie rascher und einfacher Schritte, sondern ermöglicht auch die Synthese von Dihydrocyclobutabenzol-Zwischenstufen wie **3**, die somit auch für andere Reaktionen bequem zur Verfügung stehen. Außerdem sollten analog nun zahlreiche unsymmetrische Phan-Kohlenwasserstoffe wie das Pyrazinobenzenophan **5** aus den unsymmetrischen Sulfonen



* Prof. Dr. F. Vögtle, B. Klieser
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

zugänglich sein, während die bisherigen Methoden weitgehend auf symmetrische Verbindungen der Typen 3 und 4 beschränkt sind. Auch fünf- und sechsfach verklammerte Arene – z. B. „Superphan“ – einschließlich der Dihydrocyclobutabenzol-Zwischenstufen sollten durch diese neue Kombination von Caesium-katalysierter Sulfid-Cyclisierung^[1] mit *ortho*-Sulfonypyrolyse erhältlich sein.

Eingegangen am 28. Juli 1982 [Z 110]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1956–1961

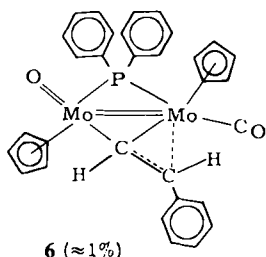
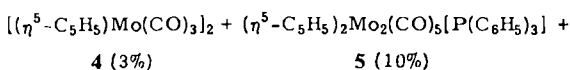
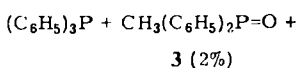
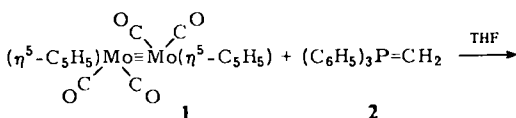
- [1] F. Vögtle, B. Klieser, *Angew. Chem.* 94 (1982) 632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 618.
[2] F. Vögtle, G. Hohner, *Top. Curr. Chem.* 74 (1978) 1.
[3] F. Vögtle, L. Rossa, *Angew. Chem.* 91 (1979) 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 515; V. Boekelheide, R. A. Hollins, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3201.
[4] V. Boekelheide, R. Gray, *Angew. Chem.* 87 (1975) 138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 107; J. Kleinschroth, H. Hopf, *ibid.* 91 (1979) 336 bzw. 18 (1979) 329.
[5] V. Boekelheide, G. Ewing, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4245.

Ein μ_2 - η^2 -Styryl-Komplex durch Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ mit dem Wittig-Reagens $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2^{**}$

Von Klaus Endrich, Richard Korswagen, Thomas Zahn und Manfred L. Ziegler*

Professor Georg Wittig zum 85. Geburtstag gewidmet

$\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ 1 reagiert sowohl mit Nucleophilen als auch mit Elektrophilen unter formaler Addition an die MoMo-Dreifachbindung^[1]. Auch Diphenyldiazomethan^[2] sowie Diazocyclopentadien^[3] reagieren mit 1, und zwar unter Bildung von Brückenkomplexen. Bei Untersuchungen zur Reaktivität von Wittig-Reagentien gegenüber metallorganischen Substraten^[4] haben wir nun 1 mit dem Phosphor-Ylid 2 umgesetzt und dabei nach



als ein Nebenprodukt den violetten μ_2 - η^2 -Styryl-Komplex 6 erhalten. Diese ungewöhnliche Verbindung wurde an-

[*] Prof. Dr. M. L. Ziegler, K. Endrich, Dr. R. Korswagen, T. Zahn
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

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

hand der IR-, ^1H -NMR- und Massenspektren sowie durch Röntgen-Strukturanalyse (Fig. 1) eindeutig charakterisiert.

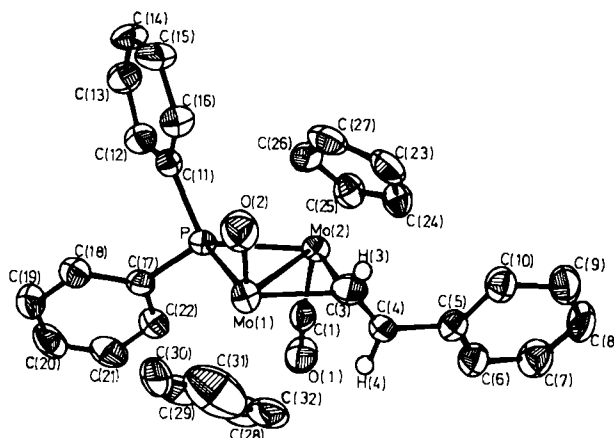


Fig. 1. Molekülstruktur von 6 im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Mo(1)—Mo(2) 288.5(1), Mo(1)—P 244.1(2), Mo(2)—P 234.9(2), Mo(1)—C(3) 205.7(9), Mo(2)—C(3) 215.8(10) pm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50256, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

6 ist ein zweifach verbrückter Mo_2 -Komplex mit einer Diphenylphosphido- und einer unsymmetrischen $(\sigma, \pi)\eta^2$ -Styryl-Brücke. Beide brückenbildenden Liganden sind 3-Elektronendonoren, und aufgrund der Elektronenbilanz liegt in 6 eine MoMo-Doppelbindung vor. Ein solcher „Abbau“ der MoMo-Dreifachbindung in 1 zu einer Doppelbindung wurde bisher nicht beobachtet; alle anderen Produkte weisen eine MoMo-Einfachbindung auf^[1–3].

Die spektroskopischen Daten von 6 sind in gutem Einklang mit dem Strukturbefund: So weist das Proton am Brückenkohlenstoffatom C(3) mit $\delta=9.91$ eine für μ -Alkylidenkomplexe typische chemische Verschiebung auf. Das IR-Spektrum zeigt im ν_{CO} -Bereich eine Bande bei 1820 cm^{-1} , die ν_{MoO} -Bande tritt bei 910 cm^{-1} auf.

Eingegangen am 30. Juli 1982 [Z 112]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1906–1926

- [1] M. D. Curtis, R. J. Klinger, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) 23.
[2] L. Messerle, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7789.
[3] W. A. Herrmann, G. Kriechbaum, C. Bauer, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 93 (1981) 838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 815.
[4] R. Korswagen, R. Alt, D. Speth, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1073; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1049.

$\text{Me}_2\text{PCHPMe}_2$ als ambidenter Chelatligand**

Von Hans Heinz Karsch*

Allyl-Übergangsmetall-Komplexe zeichnen sich durch eine spezielle Art von Bindungsisomerie (A, B) aus.

Dagegen ist das „Heteroallyl“-Anion $\text{R}_2\text{PCHPR}_2^-$ in einkernigen Komplexen bisher nur in der Form C bekannt

[*] Priv.-Doz. Dr. H. H. Karsch
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Komplexe mit alkylsubstituierten Phosphinomethanen und -methaniden, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: H. H. Karsch, U. Schubert, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 186.