

des Benzolrings stabilisiert. Bei der Hydrierung von **1** (5% Pd/C, Toluol, 20 °C, 1 bar H<sub>2</sub>) 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*<sup>+</sup>)) und das Dublett im Mößbauer-Spektrum (IS = 0.73 mm s<sup>-1</sup>; QS = 0.50 mm s<sup>-1</sup>) sind charakteristisch für **3**<sup>[3]</sup>. Mit den Mößbauer-Absorptionsfaktoren<sup>[4]</sup> 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<sup>-1</sup> und Zunahme der ν(*exo*-C—H)-Bande von **2** bei 2750 cm<sup>-1</sup> (Fig. 1). Der zweite Schritt **3** → **2** kann auch mit kristallinem **3**<sup>[3b]</sup> unter den angegebenen Bedingungen durchgeführt werden. Der erste Schritt ist eine Reduktion Fe<sup>II</sup> → Fe<sup>I</sup>, der zweite eine Oxidation Fe<sup>I</sup> → Fe<sup>II</sup> durch H<sub>2</sub>.

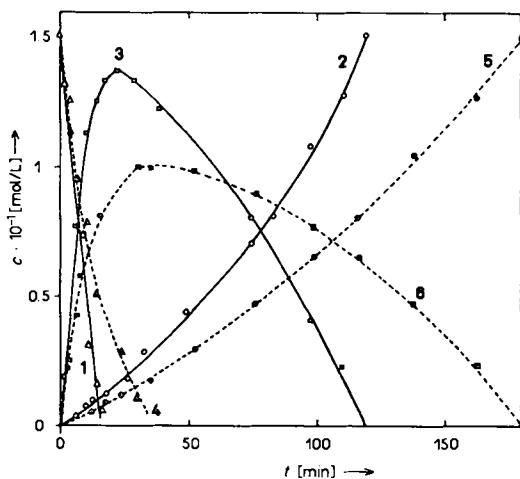
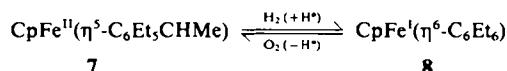


Fig. 1. Hydrierung von **1** via **3** zu **2** (—) und von **4** via **6** zu **5** (---) bei 20 °C; Konzentrationen *c* IR-spektroskopisch ermittelt.

Wie **1** verhält sich auch das Pentamethylcyclopentadienyl-Analogon **4**<sup>[2c]</sup>, das über **6**<sup>[3b]</sup> zu **5**<sup>[2c]</sup> reduziert wird (Fig. 1). Schließlich reagiert auch die Ethylverbindung **7**<sup>[2c]</sup> (5% Pd/C, 20 °C, 1 bar H<sub>2</sub>, *t*<sub>1/2</sub> = 8 h) ausschließlich zum d<sup>7</sup>-Komplex **8**<sup>[3b]</sup> (Cp = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>).



H<sub>2</sub> kann bei der Hydrierung homolytisch oder heterolytisch gespalten werden<sup>[5]</sup>; 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 O<sub>2</sub> zurück.

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

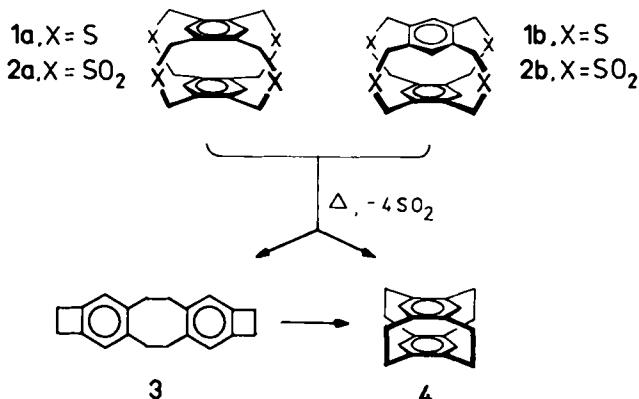
- [1] a) P. L. Rylander: *Catalytic Hydrogenations in Organic Synthesis*, Academic Press, New York 1979; b) vgl. [1a], Kap. 3, S. 31–63.
- [2] a) D. Astruc, E. Román, J.-R. Hamon, P. Batail, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2240; b) D. Astruc, J.-R. Hamon, E. Román, P. Michaud, *ibid.* **103** (1981) 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. Lerocereuil, persönliche Mitteilung; b) P. Lerocereuil, 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<sup>[1]</sup>, 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<sup>[2]</sup>, wohl aber die *meta*-verbrückten Analoga<sup>[3]</sup>.

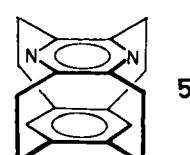
Das aus dem Gemisch der Tetrasulfide **1a**, **b**<sup>[1]</sup> erhältliche Sulfon-Gemisch **2a**, **b** ergibt bei 600 °C/0.005 Torr (Sublimationstemperatur 550 °C) nicht das erwünschte vierfach verklammerte Phan **4**<sup>[4]</sup>, sondern das zweifach verbrückte 1,2-Dihydrocyclobutabenzol **3**. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **3**<sup>[5]</sup> und **4**<sup>[4]</sup> 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 (<sup>1</sup>H-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-Octahydro-biscyclobuta[4,5]benzo[1,2-*a*:1',2'-*e*]cycloocten **3** entsteht, ist deshalb interessant, weil **3** in der Vielstufensynthese von **4**<sup>[5]</sup> 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<sup>[1]</sup> mit *ortho*-Sulfonylpyrolyse erhältlich sein.

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

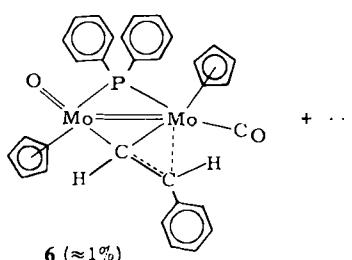
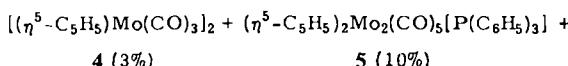
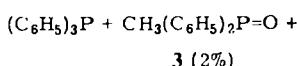
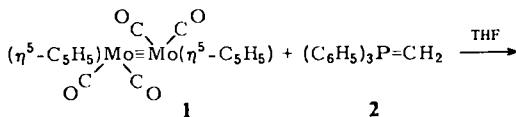
- [1] F. Vögtle, B. Klieser, *Angew. Chem.* 94 (1982) 632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 618.
- [2] F. Vögtle, G. Hohner, *Top. Curr. Chem.* 74 (1978) 1.
- [3] F. Vögtle, L. Rossa, *Angew. Chem.* 91 (1979) 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 515; V. Boekelheide, R. A. Hollins, *J. 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 $\mu_2\text{-}\eta^2\text{-Styryl-Komplex}$ 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<sup>[1]</sup>. Auch Diphenyldiazomethan<sup>[2]</sup> sowie Diazocyclopentadien<sup>[3]</sup> reagieren mit **1**, und zwar unter Bildung von Brückenkomplexen. Bei Untersuchungen zur Reaktivität von Wittig-Reagentien gegenüber metallorganischen Substraten<sup>[4]</sup> haben wir nun **1** mit dem Phosphor-Ylid **2** umgesetzt und dabei nach



als ein Nebenprodukt den violetten  $\mu_2\text{-}\eta^2\text{-Styryl-Komplex}$  **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-,  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren sowie durch Röntgen-Strukturanalyse (Fig. 1) eindeutig charakterisiert.

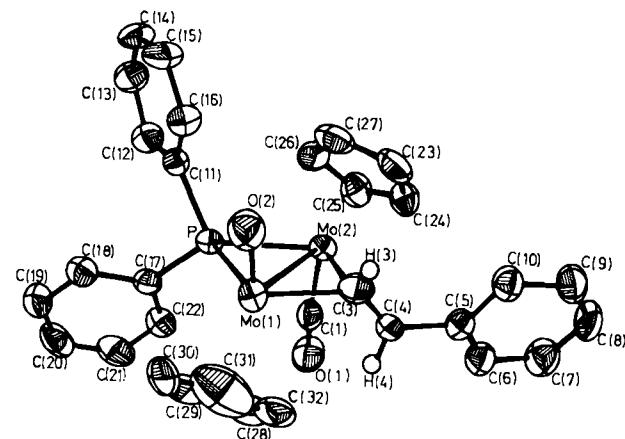


Fig. 1. Molekülstruktur von **6** im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Mo(1)—Mo(2) 288.5(1), Mo(1)—P 244.1(2), Mo(2)—P 234.9(2), Mo(1)—C(3) 205.7(9), Mo(2)—C(3) 215.8(10) pm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum 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  $\text{Mo}_2$ -Komplex mit einer Diphenylphosphido- und einer unsymmetrischen  $(\sigma,\pi)\text{-}\eta^2\text{-Styryl-Brücke}$ . 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<sup>[1–3]</sup>.

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

### $\text{Me}_2\text{PCHPM}_2^\ominus$ 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  $\text{R}_2\text{PCHPR}_2^\ominus$  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.