

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*-Sulfonylpyrolyse erhältlich sein.

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

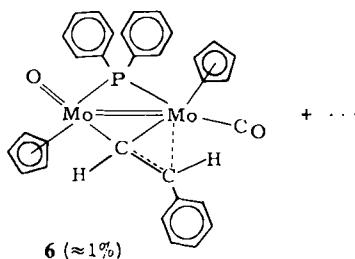
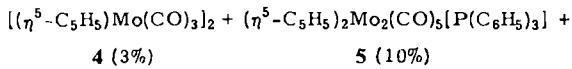
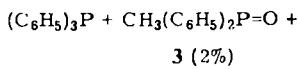
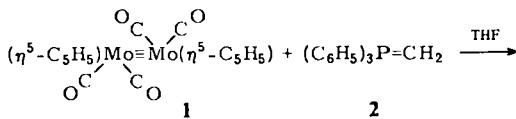
- [1] F. Vögtle, B. Klieser, *Angew. Chem.* 94 (1982) 632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 618.
[2] F. Vögtle, G. Hohner, *Top. Curr. Chem.* 74 (1978) 1.
[3] F. Vögtle, L. Rossa, *Angew. Chem.* 91 (1979) 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 515; V. Boekelheide, R. A. Hollins, *J. Am. 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 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-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren sowie durch Röntgen-Strukturanalyse (Fig. 1) eindeutig charakterisiert.

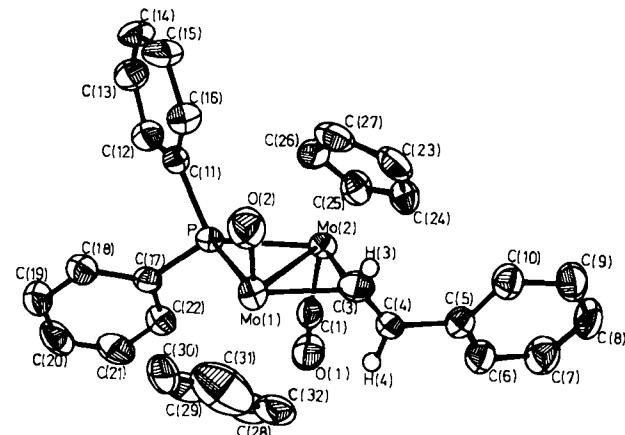


Fig. 1. Molekülstruktur von **6** im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Mo(1)–Mo(2) 288.5(1), Mo(1)–P 244.1(2), Mo(2)–P 234.9(2), Mo(1)–C(3) 205.7(9), Mo(2)–C(3) 215.8(10) pm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum 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 Mo₂-Komplex mit einer Diphenylphosphido- und einer unsymmetrischen (σ, π)- η^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} -Banden 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.

$\text{Me}_2\text{PCHPM}_2^{\ominus}$ als ambidenter Chelatligand**

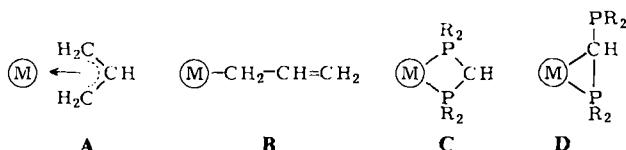
Von Hans Heinz Karsch*

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

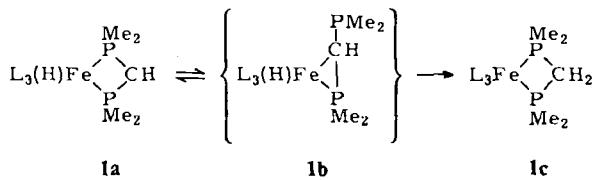
Dagegen ist das „Heteroallyl“-Anion $\text{R}_2\text{PCHPR}_2^{\ominus}$ in einkernigen Komplexen bisher nur in der Form **C** bekannt

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

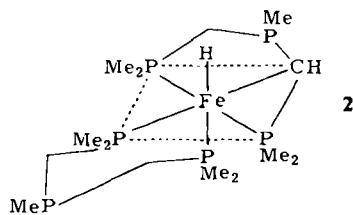
[**] Komplexe mit alkylsubstituierten Phosphinomethanen und -methaniden, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: H. H. Karsch, U. Schubert, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 186.



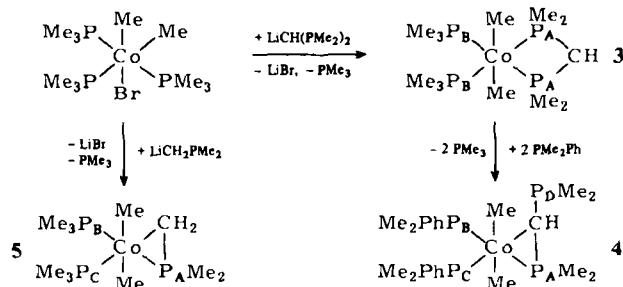
(R = Ph)^[1]. Als möglichen Hinweis auf eine Koordination des Typs **D** (R = Me) betrachten wir die Umlagerung **1a** → **1c** (L = PMe₃)^[2]. **1b** ist dabei aber nicht nachweisbar. Der Komplex **2** ist zwar gemäß **D** koordiniert^[2], doch läßt sich der Einfluß der Ringspannung im Bicyclus schwer abschätzen.



Wir fanden jetzt ein Beispiel, bei dem sich ein Diphosphinomethanid-Komplex des Typs **C** bei geringer Änderung in der Ligandenperipherie spontan in einen des Typs **D** – ohne zusätzliche Spannungseffekte – umlagert.



Der Komplex **3** liegt in Lösung in Form **C** vor^[3]. Ersetzt man die PMe₃-Liganden in **3** durch das sterisch geringfügig anspruchsvollere PMe₂Ph, entsteht **4** mit „raumsparender“ Anordnung vom Typ **D**^[3,4]. Dies wird durch Vergleich mit **5** bestätigt, das ebenfalls dieses Strukturelement aufweist^[5].



Die unterschiedliche Koordinationsweise von R₂PCH₂PR₂⁰ in **3** und **4** macht deutlich, daß der offenbar geringe Energieunterschied eine gegenseitige Umwandlung beider Koordinationstypen, wie z. B. auch bei **1a** und **1b**, stark erleichtert. Somit konkurrieren Phosphor und Kohlenstoff in Phosphinomethaniden um komplexierte Übergangsmetallzentren ebenso wie um elektrophile Hauptgruppenverbindungen^[5].

Eingegangen am 5. August,
in veränderter Fassung am 24. September 1982 [Z 121]

[1] J.-M. Bassett, J. R. Mandl, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1145.
[2] H. H. Karsch, *Angew. Chem.* **94** (1982) 322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 311; H. H. Karsch, D. Neugebauer, *ibid.* **94** (1982) 322 bzw. **21** (1982) 312.

[3] **3**: orange Kristalle, Fp = 95–97 °C (Zers.); MS: m/z 376 (M⁺); ¹H-NMR (C₆D₅CD₃, +30 °C): δ_ACH₃ = 1.29 (X_AAA'X_B'-Spinsystem), δ_BCH₃ = 0.99 (X_BAA'X_B'-Spinsystem), δCoCH₂ = -0.18 ppm [J_{CoCH} = 6.8/8.3 Hz], δCH: wegen Signalüberlagerung Zuordnung unsicher; ³¹P(¹H)-NMR (36.43 MHz, -70 °C): AA'BB', δP_A = -17.8, δP_B = +20.3 [J_{PP}]; AA' = 118, BB' = 56, AB = A'B' = 72, AB' = A'B = 220 Hz]. - 4: orangebraune Kristalle, Fp = 95–99 °C (Zers.); MS: m/z 500 (M⁺); ¹H-NMR (C₆D₅CD₃, +30 °C): δ_ACH₃ = 1.51/1.45, δ_BCH₃ = 0.86/0.80, δ_CCH₃ = 0.54/0.45, δ_DCH₃ = 1.13/0.99 [aus Symmetriegründen doppelt auftretende, verbreiterte und sich zum Teil überlagernde Dubletts, Zuordnung aus ³¹P(¹H)], δCoCH₂ = -0.35 ppm [J_{CoCH} = 8.0/7.6 Hz], δCoCH₃: wie **3**; ³¹P(¹H)-NMR (36.43 MHz, -70 °C): δP_A = -1.9 dd, δP_B = +34.4 d, δP_C = +32.3 d, δP_D = -53.9 s [J_{PP}]; AB = 205, AC = 46, BC < 6 Hz]. - **5**: gelbe Kristalle, Fp = 68–73 °C; MS: m/z 316 (M⁺); ¹H-NMR (C₆D₅CD₃, +30 °C): δ_ACH₃ = 0.95 d, δ_BCH₃ = 0.92 d, δ_CCH₃ = 0.89 d, δCoCH₂ = -1.10 ppm [J_{CoCH} = 8.9/7.8 Hz], δCH₂ = -0.28 dd [J_{PPCH} = 4.9, _{1,3}J(PCoCH) = 7.1, _{1,3}J(PCoCH) ≈ 0 Hz]; ³¹P(¹H)-NMR (36.43 MHz, -70 °C): δP_A = -24.8 dd, δP_B = +30.5 d, δP_C = +26.1 d [J_{PP}]; AB = 208, AC = 43, BC < 6 Hz].

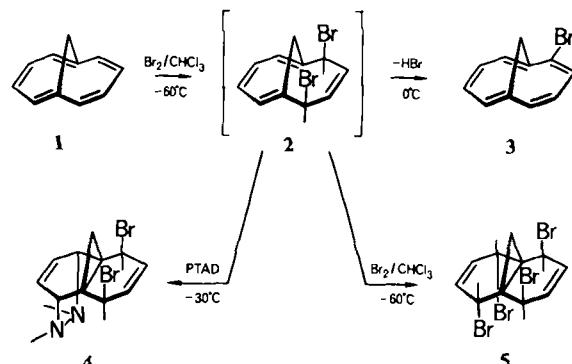
[4] Unter Inertgas werden 5 mmol (Me₂P)₂CoBr in 30 mL Tetrahydrofuran bei -40 °C mit 5 mmol LiCH₂PM₂ bzw. LiCH₂(PM₂)₂ 3 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels, Aufnehmen des Rückstands mit 20 mL Pentan, Filtration, Einengen und Kühlen kristallisieren 1.3 g **3** (69%) bzw. 1.2 g **5** (76%). Zugabe von 1.4 g PMe₂Ph zur Reaktionslösung von **3** und analoge Aufarbeitung ergeben 1.4 g **4** (56%).

[5] H. H. Karsch, *Z. Naturforsch. B* **34** (1979) 1171, 1178, zit. Lit.

Stereochemie der Bromierung von 1,6-Methano[10]annulen

Von Thomas Scholl, Johann Lex und Emanuel Vogel*

Die präparative Erschließung der Chemie des 1,6-Methano[10]annulens **1** erfolgt hauptsächlich über die Bromierung^[1]. Brom bei 0 °C sowie N-Bromsuccinimid bei 40 °C (in Chloroform bzw. Dichlormethan) wandeln **1** regioselektiv und in hoher Ausbeute in 2-Brom-1,6-methano[10]annulen **3** um. Die Bromierungsbefunde sind in Einklang mit den Ergebnissen von extended-Hückel- und CNDO-Rechnungen^[2].



Das Substitutionsprodukt **3** entsteht sehr wahrscheinlich nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus, denn bei Umsetzung von **1** mit Brom bei -60 °C (in Chloroform) läßt sich NMR-spektroskopisch ein durch stereo-selektive *cis*-1,4-Addition resultierendes, bis ca. -30 °C stabiles Dibromaddukt nachweisen (**2** oder dessen Isomer mit entgegengesetzter Konfiguration der Bromatome), das beim Erwärmen auf 0 °C in **3** übergeht^[1a].

Bisher war nicht bekannt, ob sich Brom an **1** in *syn*- oder *anti*-Stellung bezogen auf die CH₂-Brücke addiert. Wir berichten hier über die Lösung dieses reizvollen stereochemischen Problems.

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Th. Scholl, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41