

Die Phosphorhydride $P_{12}H_4$ bzw. $P_{13}H_5$ konnten wir schon vor einiger Zeit^[3] in den Hydrolyseprodukten von Calciumphosphid und in den Thermolyseprodukten von Diphosphan massenspektroskopisch nachweisen; ihre Strukturen waren aber noch keinen experimentellen Untersuchungen zugänglich. Da bei **1** und **2** wesentliche sterische Einflüsse der Substituenten auf die Konstitution der Phosphorgerüste ausgeschlossen werden können^[1b], sind die Hydride als Stammverbindungen von **1** bzw. **2** anzusehen.

Das **1** entsprechende Polycycloalkan $C_{12}H_{16}$ ist bekannt^[3c], das **2**-Analogon $C_{13}H_{18}$ jedoch noch nicht.

Die $P_{12}(4)$ - und $P_{13}(5)$ -Gerüste sind wesentliche Baugruppen des Hittorfischen Phosphors, in dem sie alternierend über die Zweierbrücken als gemeinsame Nullbrücken zu fünfeckigen Röhren verknüpft sind^[4]. Mit **1** und **2** liegen erstmals unveränderte, P-reiche Teilstrukturen des Elementes als diskrete Moleküle vor.

Eingegangen am 25. Juli 1983 [Z 486]

- [1] a) M. Baudler, V. Arndt, *Z. Naturforsch.*, im Druck; b) M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; c) M. Baudler, V. Arndt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [2] Triklin, $P_1 = 879.8(3)$, $b = 1088.5(2)$, $c = 1414.1(3)$ pm, $\alpha = 93.01(2)$, $\beta = 107.61(2)$, $\gamma = 92.92(2)^\circ$, $Z = 2$, 4516 Reflexe, davon 3549 mit $|F| \geq 4\sigma(F)$, $R = 0.026$, $R_w = 0.029$ (P und C anisotrop, frei verfeinerte H-Lagen mit gemeinsamem isotropen Temperaturkoeffizienten). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse siehe: M. Fehér, K.-F. Tebbe, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [3] a) M. Baudler, H. Ständke, M. Borgardt, H. Strabel, J. Dobbers, *Naturwissenschaften* 53 (1966) 106; b) M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 755; c) D. McNeil, B. R. Vogt, J. J. Sudol, S. Theodoropoulos, E. Hedaya, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4673.
- [4] H. Thurn, H. Krebs, *Angew. Chem.* 78 (1966) 1101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 1047.
- [5] Arbeitsvorschrift: 45 g eines Gemisches aus etwa 60% P_6iPr_5 , 20% P_7iPr_5 , 5% P_8iPr_5 sowie weiteren Isopropylphosphanen (erhalten durch Reaktion von $iPrPCl_2$ und PCl_3 (5:4) mit Magnesium in siedendem THF) werden 7 h bei $230^\circ C$ thermolysiert. Das gelbbraune, hochviskose Produkt wird in 30 mL Cyclohexan aufgenommen und portionsweise an Al_2O_3 (im Vakuum ausgeheizt) mit *n*-Hexan und Cyclohexan unter ^{31}P -NMR- und massenspektroskopischer Kontrolle chromatographiert. Man vereinigt die Fraktionen mit dem höchsten Gehalt an **2**, zieht das Lösungsmittel ab und befreit den Rückstand von den leichter löslichen Anteilen durch dreimalige Extraktion mit je 5 mL *n*-Pentan. Mehrmalige Umkristallisation aus THF/Pentan (3:1) ergibt 0.18 g reines **2** (nicht optimiert); aus den Mutterlaugen wird reines **1** erhalten.

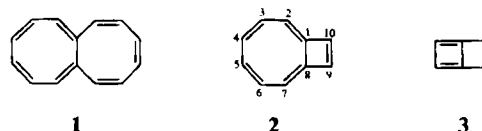
Octalen-Bicyclo[6.2.0]decapentaen-Umwandlung via Übergangsmetallkomplexe

Von Dieter Kawka, Peter Mues und Emanuel Vogel*

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

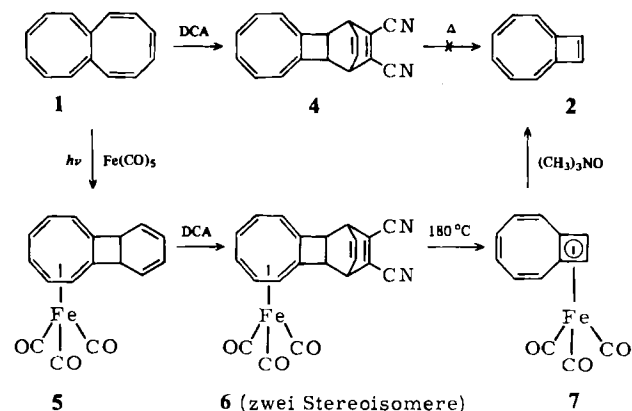
Das Naphthalin- und Azulen-Isomer Bicyclo[6.2.0]decapentaen **2** ist angesichts der Frage, ob die Fusion von zwei antiaromatischen $[4n]$ Annulenen zu einem aromatischen Bicyclus mit peripherem $(4n+2)\pi$ -Elektronensystem führt, ein Molekül von aktuellem Interesse für Synthese^[1] und Theorie^[2]. Nachdem Schröder et al.^[1b,d,g] bereits vor einiger Zeit einen Weg zu substituierten Bicyclo[6.2.0]decapentaenen erschlossen hatten, war es Oda et al.^[1i] 1980 gelungen, die Stammverbindung **2** ausgehend von Bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-2,5-dion erstmals herzustellen.

Parallel zu Oda hatten wir versucht, **2** aus dem olefinischen Octalen **1**^[3] durch die klassische Sequenz von Diels-Alder-Reaktion mit acetylenischem Dienophil und Alder-



Rickert-Spaltung zu synthetisieren. In Kombination mit der Übergangsmetallkomplex-Chemie ermöglichte dieses Konzept nunmehr einen alternativen Zugang zu **2**.

Octalen liefert mit Dienophilen wie Maleinsäureanhydrid^[3c] und Dicyanacetylen (DCA) sterisch einheitliche 1:1-Addukte, die sich – den Verhältnissen beim Cyclooctatetraen entsprechend – vom tricyclischen Octalen-Valenzisomer mit zentralem Vierring ableiten, während es mit 4-Phenyl-1,2,4-triazol-3,5-dion ein Addukt unter Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts ergibt [(8+2)-Cycloaddition]^[3a]. Das hier interessierende Octalen-Dicyanacetylen-Addukt **4** erhält man, indem man **1** mit Dicyanacetylen (50% Überschuß) in Aceton erhitzt (40 – $50^\circ C$; 18 h); $F_p = 163$ – $164^\circ C$ (Ausb. 34%). Entgegen unserer Vorstellung erwies sich die Alder-Rickert-Spaltung von **4** als problematisch. Das Addukt **4** thermolysiert unter analytischen Bedingungen [Einspritzen einer Lösung von **4** in Dichlormethan in den Injektor eines Gaschromatographen bei $240^\circ C$] zwar wie erwartet zu **2** und Phthalsäuredinitril, doch bildeten sich bei Übertragung der Reaktion in den präparativen Maßstab stets komplexe Produktgemische, aus denen **2** nur schwer isoliert werden konnte.



Einen Ausweg aus dieser Sackgasse eröffnete die Beobachtung, daß **1** mit Pentacarbonylisen bei Belichtung in Pentan den 1:1-Komplex **5** (neben 1:2-Komplexen) ergibt, der sich wie das Addukt **4** von dem Octalen-Valenzisomer mit zentralem Vierring ableitet; rote Kristalle vom $F_p = 112$ – $113^\circ C$ (Ausb. 22%). Nach der Röntgen-Strukturanalyse sind in **5** Tricarbonylisen-Gruppe und Sechsring auf der gleichen Seite des Achtring-Vierring-Systems angeordnet. Wie vorauszusehen war, geht **5** am Diensystem des Sechsrings, das beidseitig gut zugänglich ist, leicht Diels-Alder-Reaktionen ein. Die Addition von Dicyanacetylen führt zu den chromatographisch leicht trennbaren stereoisomeren Addukten **6a** und **6b**, deren Konfigurationszuordnung noch aussteht; **6a**: $F_p = 143$ – $144^\circ C$ (Ausb. 56%), **6b**: $F_p = 159$ – $161^\circ C$ (Ausb. 28%). Im Hinblick auf die Tendenz von Tricarbonyl(1-4- η -9,10-dimethylbicyclo[6.2.0]decapentaen)isen, bei $90^\circ C$ zu thermodynamisch stabilem Tricarbonyl(1,8-10- η -9,10-dimethylbicyclo[6.2.0]decapentaen)isen zu isomerisieren^[1g], erschien die thermische Umwandlung von **6a/6b** in den Cyclobutadien-Komplex **7** (und Phthalsäuredinitril) vorprogrammiert. Erhitzt man ein Gemisch von festem **6a/6b** auf $180^\circ C$, so entsteht in der Tat glatt **7** [violette Kristalle vom $F_p = 74$ – $75^\circ C$ (Ausb.

* Prof. Dr. E. Vogel, D. Kawka, Dr. P. Mues
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

62%)), ohne daß das als Zwischenstufe anzunehmende 1-4- η -Bicyclo[6.2.0]decapentaen(tricarbonyl)eisen nachweisbar ist^[5]. Die oxidative Freisetzung von **2** aus **7** gelingt problemlos mit Trimethylamin-*N*-oxid-dihydrat in Aceton (20 h, Raumtemperatur); mit Diammoniumhexanitratoceraat(IV) wurden dagegen keine definierten Produkte erhalten. Das durch Chromatographie an Silicagel gereinigte Bicyclo[6.2.0]decapentaen **2** schied sich aus konzentrierter Pentanlösung bei -78°C in orangefarbenen Kristallen (Nadeln) ab, die bei der gleichen Temperatur im Vakuum getrocknet wurden; $F_p = < -30^{\circ}\text{C}$ (Ausb. 70%).

Die Spektren von **2**^[11,2e], die nunmehr um das ^{13}C -NMR-Spektrum erweitert werden konnten [(75.4 MHz; CD_2Cl_2): $\delta = 143.90$ (C-9,10), 140.80 (C-1,8), 122.86, 122.60 (C-3,4,5,6), 109.90 (C-2,7)], ermöglichen vorläufig keine eindeutige Aussage über die π -Elektronenstruktur. Beim ^1H -NMR-Spektrum [(90 MHz; C_6D_6): $\delta = 6.35$ (s, H-2,3,4,5,6,7), 7.47 (s, H-9,10)], bleibt zu klären, weshalb Vier- und Achtring-Protonen sich in ihrer chemischen Verschiebung um nicht weniger als 1.1 ppm unterscheiden. Offensichtlich ist es – im Einklang mit theoretischen Argumenten von Aihara^[2d] – nicht statthaft, das Ringstrom-Kriterium für Aromatizität auf anellierte Ringsysteme wie **2** anzuwenden. Aufgrund der Strukturanalyse von 9,10-Diphenylbicyclo[6.2.0]decapentaen^[1h] darf als gesichert gelten, daß **2** annähernd planar ist und daß der nicht-cyclobutadienoiden Resonanzstruktur (gemäß Formel **2**) besonderes Gewicht zukommt. Interessanterweise leitet sich aus Kraftfeldrechnungen bereits für ein olefinisches, auf 1,3-Butadien parametrisiertes **2** ein praktisch ebenes Kohlenstoffgerüst ab. Es erscheint daher reizvoll, durch Hydrierwärmemessungen zu ermitteln, ob **2** durch Delokalisation des peripheren 10π -Elektronensystems energetisch profitiert.

Die Möglichkeit, daß **2** – in Analogie zu seiner Bildung aus **1** – durch Vermittlung von Übergangsmetallkomplexen in das bisher nicht isolierte Butalen **3**^[9] umgewandelt werden kann [Komplexzwischenstufen: **7**, Dicyanacetylenaddukt von **7** und Butalen(tricarbonyl)eisen], wird gegenwärtig untersucht.

Eingegangen am 26. Juli,
in veränderter Fassung am 26. September 1983 [Z 487]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1371–1378

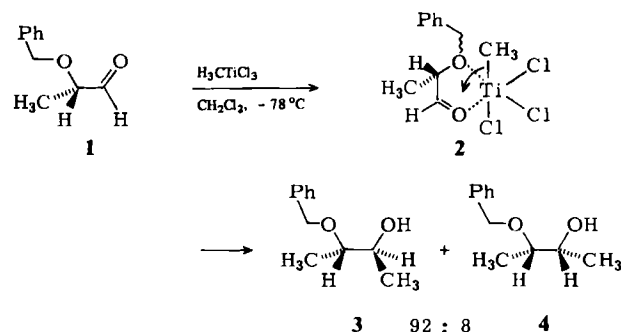
- [1] a) P. J. Garratt, R. H. Mitchell, *Chem. Commun.* 1968, 719; b) G. Schröder, H. Röttele, *Angew. Chem.* 80 (1968) 665; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 635; c) P. J. Garratt, K. P. C. Vollhardt, R. H. Mitchell, *J. Chem. Soc. C* 1970, 2137; d) G. Schröder, S. R. Ramadas, P. Nikoloff, *Chem. Ber.* 105 (1972) 1072; e) F. A. Kaplan, B. W. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 513, 518; f) M. Oda, H. Oikawa, N. Fukazawa, Y. Kitahara, *Tetrahedron Lett.* 1977, 4409; g) M. Magon, G. Schröder, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 1978, 1379; h) C. Kabuto, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 103; i) M. Oda, H. Oikawa, *ibid.* 21 (1980) 107; j) B. C. Berris, K. P. C. Vollhardt, *Tetrahedron* 38 (1982) 2911.
- [2] a) R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 393; b) A. Rosowsky, H. Fleischer, S. T. Young, R. Partch, W. H. Saunders, Jr., V. Boekelheide, *Tetrahedron* 11 (1960) 121; c) M. Randić, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 444; d) J. Aihara, *ibid.* 103 (1981) 5704; e) A. Tajiri, M. Hatano, M. Oda, *Chem. Phys. Lett.* 78 (1981) 112; f) T. C. W. Mak, W.-K. Li, *J. Mol. Struct.* 89 (1982) 281; g) N. L. Allinger, Y. H. Yuh, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 191.
- [3] a) E. Vogel, H.-V. Runzheimer, F. Hogrefe, B. Baasner, J. Lex, *Angew. Chem.* 89 (1977) 909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 871; b) J. F. M. Oth, K. Müllen, H.-V. Runzheimer, P. Mues, E. Vogel, *ibid.* 89 (1977) 910 bzw. 16 (1977) 872; c) P. Mues, Dissertation, Universität Köln 1980.
- [5] Zur Interpretation der thermischen 1-4- η -Bicyclo[6.2.0]decapentaen(tricarbonyl)eisen-1,8-10- η -Bicyclo[6.2.0]decapentaen(tricarbonyl)eisen-Isoomerisierung als eine „partiell erlaubte“ haptotrope Umlagerung siehe: T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C. P. Lillya, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3396.
- [9] Zum Nachweis von Butalen als kurzlebige Zwischenstufe siehe: R. Breslow, J. Napierski, T. C. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6275.

Chelat- oder Nicht-Chelat-Kontrolle bei stereoselektiven Reaktionen von Titan-Reagentien mit chiralen Alkoxy-carbonyl-Verbindungen**

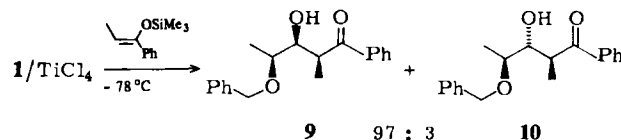
Von Manfred T. Reetz*, Kurt Keßeler, Susi Schmidtberger, Bernd Wenderoth und Rainer Steinbach

Auch nach den grundlegenden Arbeiten von Cram et al. zur Chelat-Kontrolle bei Grignard-Additionen an chirale Alkoxy-carbonyl-Verbindungen^[1] hat man sich weiter mit diesem Problem beschäftigt^[2]. Wir berichten über chelatgesteuerte 1,2- und 1,4-asymmetrische Induktionen bei Verwendung von Lewis-sauren Titan-Reagentien sowie über die Möglichkeit, die Diastereoselektivität durch Änderung der Liganden am Titan^[3] umzukehren (Nicht-Chelat-Kontrolle).

Die Reaktion des Lewis-sauren H_3CTiCl_3 ^[3] mit dem Aldehyd **1** führt über das Chelat **2** zu den Addukten **3** und **4** (92 : 8). 1,2-asymmetrische Induktionen von 90–96% werden auch beobachtet, wenn zunächst aus **1** und TiCl_4 ein Chelat hergestellt und dieses mit C-Nucleophilen wie Dialkylzink, Allylsilan oder Silylenolethern umgesetzt wird.



Läßt man den *Z*-konfigurierten Trimethylsilylenolether von Propiophenon mit **1** und TiCl_4 reagieren, so entsteht von den vier möglichen Diastereomeren praktisch nur **9**; dies ist das durch Chelat-Kontrolle gebildete Produkt mit *syn*-Stereochemie an den beiden neuen Chiralitätszentren. SnCl_4 hat den gleichen Effekt. Die Mukaiyama-Aldoladdition liefert normalerweise Gemische von *syn/anti*-Addukten^[7].



Mit Titan-Reagentien, die Alkoxy- anstelle von Chlorliganden enthalten, gelingt die *Umkehrung der 1,2-asymmetrischen Induktion*: Das nur schwach Lewis-saure $\text{H}_3\text{CTi}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ **13**^[3] reagiert z. B. mit **1** zu **3** und **4** im Verhältnis 8 : 92. Diese im Rahmen des Anb-Modells^[14] verständliche Stereoselektivität wurde bisher bei keinem anderen Metall-Reagens erreicht.

* Prof. Dr. M. T. Reetz, K. Keßeler, S. Schmidtberger, Dr. B. Wenderoth, Dr. R. Steinbach
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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