

das Thermolyseverfahren weniger geeignet, obwohl die sterischen Voraussetzungen für einen cyclischen Übergangszustand günstiger sind; es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß ein nicht-konzertierter Prozeß vorliegt.

Das einfache und rationelle Herstellungsverfahren für 2*H*-Isoindole **2** vereinigt die Vorteile der Thermolyseverfahren^[2] – flüchtige Begleitprodukte – mit denen der Base-induzierten Eliminierungsreaktion^[3] – einfache Gewinnung der Ausgangsverbindungen –, und es ermöglicht die Synthese von 2*H*-Isoindolen **2** mit spezifischem Substitutionsmuster und mit anellierten Systemen.

Eingegangen am 26. März 1984 [Z 778]

- [1] a) J. Thesing, W. Schäfer, D. Melchior, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 671 (1964) 119; b) R. Kreher, J. Seubert, *Z. Naturforsch. B* 20 (1965) 75.
[2] Übersicht: a) R. Bonnett, S. A. North, *Adv. Heterocycl. Chem.* 29 (1981) 341; b) R. T. Brown, J. A. Joule, P. G. Sammes in D. Barton, W. Ollis, P. G. Sammes: *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford 1979, S. 477.
[3] R. Kreher, G. Use, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 1635; R. Kreher, N. Kohl, G. Use, *Angew. Chem.* 94 (1982) 634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 621; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1460.
[4] Übersicht: A. Viola, J. J. Collins, N. Filipp, *Tetrahedron* 37 (1981) 3774.
[5] K. W. Egger, P. Vitins, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 214; zit. Lit.
[6] 3: 40–50 mmol 1,2-Bis(brommethyl)benzol werden in 100 mL wasserfreiem Benzol bei 0°C unter Argon mit 40–50 mmol 2-Propinylamin und 100–125 mmol Triethylamin bei Raumtemperatur geführt. Nach der dreimaligen Extraktion mit je 20 mL Wasser wird die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeengt; man digeriert in 100 mL wasserfreiem Ether und filtriert. Das etherische Filtrat wird im Vakuum eingeengt und der Rückstand getrocknet; Ausbeute: 43–68%. Das Rohprodukt **3** wird im Kugelrohr bei 120–170°C/0.05 Torr destilliert (**3a**, **b**, **d**) oder aus Ether fraktionierend umkristallisiert (**3c**). – 2 : 3 mmol **3** werden bei 45–65°C verdampft und in einem Quarzrohr (2.5 × 30 cm) bei 500°C/2 × 10⁻⁶ Torr pyrolysiert; das Pyrolysat wird bei –196°C an einem Kühlfinger abgeschieden. Nach dem Auftauen löst man das Pyrolysat in 10 mL Ether, fügt 2 mmol *N*-(4-Methylphenyl)maleinsäureimid zu und filtriert nach 24 h. Die isolierten 1:1-Addukte (Ausbeute ca. 80%) sind praktisch analysenrein. – Spektroskopische Daten: **2a**: ¹H-NMR ([D₆]Aceton/300 MHz): δ = 6.78–6.86 (m, H-5, H-6), 7.26 (d, J = 2.9 Hz, H-1, H-3), 7.48–7.57 (m, H-4, H-7); ¹³C-NMR ([D₈]Dioxan/300 MHz): δ = 107.98 (d, C-1, C-3), 120.45 (d, C-4, C-7), 120.92 (d, C-5, C-6), 124.71 (s, C-3a, C-7a), 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-iminophthalin-2,3-dicarbonsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid: Ausb. 82%, Fp = 230°C (Zers.); Isomerengehälfte: 40% *endo*- und 60% *exo*-Addukt. – **2b**: ¹H-NMR: δ = 1.33 (s, C(CH₃)₃), 6.97–7.01 (m, H-6), 7.18–7.19 (m, H-1, H-3), 7.43–7.48 (m, H-4, H-7); 6-*tert*-Butyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-iminophthalin-2,3-dicarbonsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid: Ausb. 83%, Fp = 209–210°C (Zers.); Isomerengehälfte: 50 : 50. – **2c**: ¹H-NMR (60 MHz): δ = 2.38 (s, CH₃), 6.53 (s, H-5, H-6), 7.22 (d, J = 3 Hz, H-1, H-3), 10.15–11.85 (br., NH). 1,2,3,4-Tetrahydro-5,8-dimethyl-1,4-iminophthalin-2,3-dicarbonsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid: Ausb. 75% (fraktionierende Kristallisation), 30% *exo*-Addukt, Fp = 197–200°C (Zers.) und 45% *endo*-Addukt, Fp = 187–190°C.

Mechanismus der Cyclocotrimerisierung von Diethyl(hydrido)thiophosphor mit Alkinen**

Von Ekkehard Lindner*, Claus-Peter Krieg,
Wolfgang Hiller und Riad Fawzi

Die Cyclotrimerisierung von Alkinen an Übergangsmetallkomplexen verläuft über Metallacyclopropene und -cyclopentadiene; anschließend bilden sich je nach Alkin Metallacycloheptatriene oder -bicycloheptadiene^[1]. Cyclocotrimerisierung (Mischcyclotrimerisierung) von Alkinen

[*] Prof. Dr. E. Lindner, C.-P. Krieg, Dr. W. Hiller, R. Fawzi

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

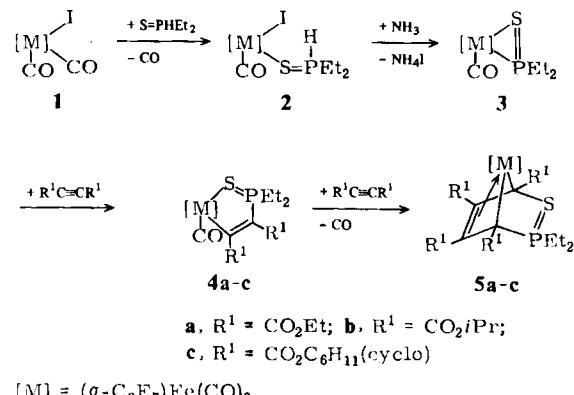
[**] Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen von metallhaltigen Heterocyclen, 41. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 40. Mitteilung: E. Lindner, C.-P. Krieg, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

und Nitrilen an Cobaltkomplexen führt zu Pyridinderivaten^[2]. Auf das alkinartige Verhalten der P=S-Gruppe (ähnliche Atomradien und Elektronegativitäten von P und S), die sich für den Aufbau sonst schwer oder gar nicht zugänglicher, hochsubstituierter P- und/oder S-haltiger Heterocyclen eignet, wurde schon hingewiesen^[3]. Uns gelang jetzt erstmals der Nachweis aller an der Cyclocotrimerisierung von η²-P=S-Verbindungen mit elektronenarmen Alkinen beteiligten Zwischenprodukte **2–5**, die durch vollständige Elementaranalysen, IR-, ³¹P-NMR- und Massenspektren (Tabelle 1), **3** und **4c** außerdem durch Kristallstrukturuntersuchungen^[4] (Abb. 1 und 2) charakterisiert werden konnten. Alle Zwischenstufen enthalten das Komplexfragment (σ -C₃F₇)Fe(CO)₂.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten und Schmelzpunkte von **2**, **3**, **4c**, **5c**.

	2	3	4c [e]	5c
IR [cm ⁻¹]	2111 w	2100 w	2110 w	—
ν(CO) [a]	2056 vs	2042 sh	2053 vs	2055 vs
	2050 sh	2036 vs	2042 s	2009 s
ν(PS) [b]	554 m	531 w	538 w	545 w
³¹ P(¹ H)-NMR [c]	45.2 (s)	58.7 (tt) [d]	89.1 (s)	87.5 (s)
FD-MS	558 (M ⁺)	430 (M ⁺)	708 (M ⁺)	959 (M ⁺ + 1)
Fp [°C]	34 (Zers.)	15	74	59

[a] In *n*-Hexan. [b] In KBr. [c] In Toluol, δ-Werte, rel. 85proz. H₃PO₄/D₂O ext. [d] ¹J(PF) = 14.6 Hz, ²J(PF) = 8.2 Hz. [e] ν(CC) = 1543 cm⁻¹, m.



[M] = (σ -C₃F₇)Fe(CO)₂

Bei der NH₃-Einwirkung auf das aus **1** und SPET₂H zu gängliche, thermolabile, rotbraune Substitutionsprodukt **2** entsteht unter NH₄I-Eliminierung der in *n*-Pentan lösliche, gelbe Komplex **3** mit η²-gebundenem P=S-Liganden, wofür es in der Reihe der 3d-Metalle bisher *kein* Beispiel gab^[5]. Für L_nM = Mn(CO)₄^[6a] und CpNi^[6b] ließen sich nur die dimeren Komplexe [L_nM(SPMe₂)]₂ fassen, die äußerst instabilen Spaltprodukte L_nMSPMe₂ wurden mit Alkinen abgefangen. In Übereinstimmung mit der kurzwiligen Lage von ν(PS) im IR-Spektrum von **3** zeigt der PS-Abstand mit 201 pm (Abb. 1) signifikanten π-Bindungsanteil. Den P-Fe-Kontakt erkennt man im ³¹P(¹H)-NMR-Spektrum an den PF-Kopplungen. Durch ihren – I-Effekt stabilisiert die sich in *trans*-Stellung zum Schwefelatom befindende Perfluorpropylgruppe den Dreiring **3**, so daß er isoliert und identifiziert werden kann. Oligo- oder Dimerisierung wird selbst bei 50°C in Lösung nicht beobachtet.

Trotz der verminderten Reaktivität gelang der Nachweis, daß **3** als Zwischenstufe der Cyclocotrimerisierung mit elektrophilen Alkinen anzusehen ist. Erwärmst man **3** in *n*-Hexan auf 50°C, so bilden sich unter der Einschiebung des Alkins in die Fe-P-Bindung die hellgelben, thermisch stabilen Ferracyclopentadiene **4a-c**, „P-isomere“

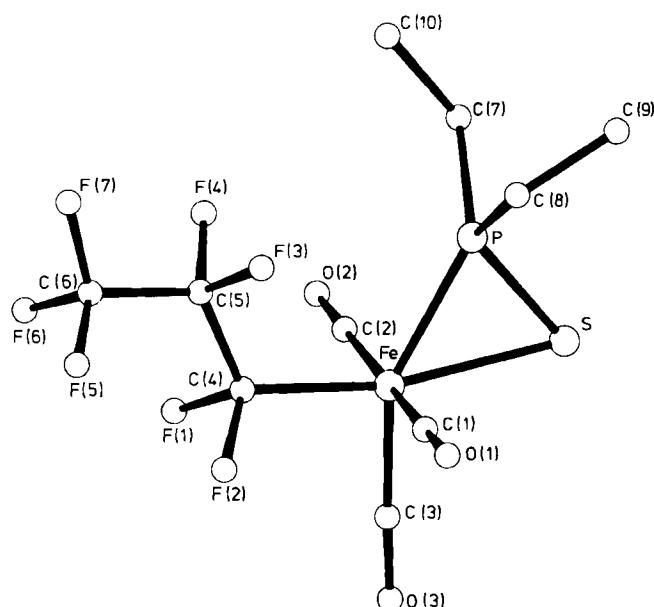


Abb. 1. Molekülstruktur von 3 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Fe-P 223.0(1), P-S 201.1(1), Fe-S 241.4(1), Fe-C(4) 200.1(3); P-Fe-S 51.13(3), Fe-P-S 69.16(3), Fe-S-P 59.71 (3).

Spezies^[5] treten nicht auf. Typisch für das nahezu planare Metallacyclopentadien 4c (Abb. 2) sind die kurzen P-S- und C(30)-C(40)-Abstände, die mit den Frequenzen von $\nu(\text{PS})$ und $\nu(\text{CC})$ im IR-Spektrum korrelieren. In 4c nimmt die C_3F_7 -Gruppe die Position gegenüber von C(40) ein.

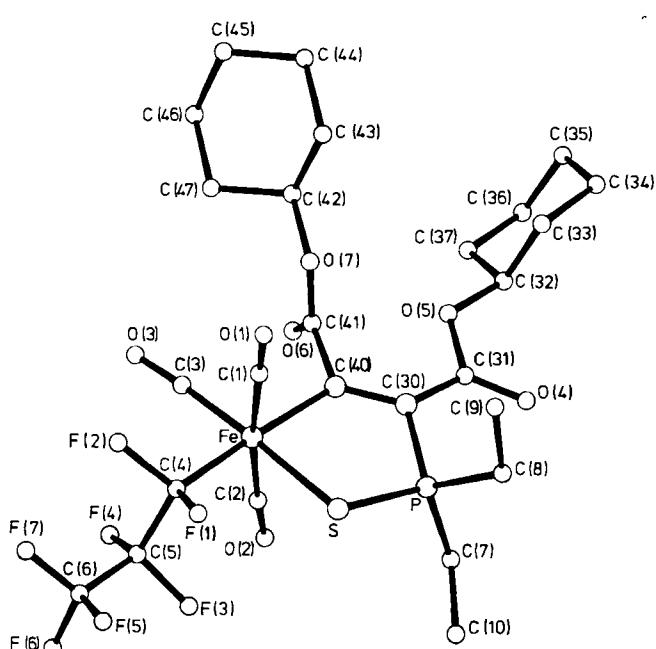


Abb. 2. Molekülstruktur von 4c im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Fe-S 235.6(2), S-P 200.1(3), P-C(30) 182.8(5), C(30)-C(40) 135.6(9), Fe-C(40) 200.5(7), Fe-C(4) 198.6(7); C(40)-Fe-S 87.4(2), Fe-S-P 100.9(1), S-P-C(30) 105.7(3), P-C(30)-C(40) 114.1(6), C(30)-C(40)-Fe 129.0(4).

Die drei CO-Liganden in 2–4 sind jeweils meridional angeordnet, wobei sich das mittlere CO-Molekül in *trans*-Stellung zum Schwefel- (2, 4) bzw. Phosphoratom (3) befindet. Dementsprechend ist die IR-Bande, die diesem CO-Molekül zuzuordnen ist, zur lang- bzw. kurzwelligen

Seite der intensivsten $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ -Bande verschoben. Die Komplexe 4a–c reagieren mit Alkinen unter CO-Verlust zu den hellgelben, in unpolaren Solventien wenig löslichen Ferrabicycloheptadienen 5a–c^[7]. Ihre Struktur geht aus einem Vergleich ihrer analytischen und spektroskopischen Daten mit denen der Mangan-Analoga hervor^[8].

Eingegangen am 7. März,
ergänzt am 19. April 1984 [Z 747]

- [1] a) Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, K. Morokuma, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1907, zit. Lit.; b) R. G. Bergman, *Pure Appl. Chem.* **53** (1981) 161; c) P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L. E. Smart, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 962.
- [2] a) H. Bönnemann, *Angew. Chem.* **90** (1978) 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 505; b) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1278.
- [3] E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *Angew. Chem.* **91** (1979) 568; **93** (1981) 821, 822; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 534; **20** (1981) 787, 788.
- [4] Kristalldaten: 3 kristallisiert bei 195 K aus *n*-Pantan monoklin in $C2/c$. Gitterkonstanten bei 173 K ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung): $a = 2785.8(2)$, $b = 690.7(3)$, $c = 1754.0(4)$ pm, $\beta = 107.89(3)^{\circ}$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.779$ g/cm³. Strukturlösung mit Multan, $R = 0.054$ (2535 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$). – 4c: triklin, $P\bar{1}$, aus *n*-Hexan. Gitterkonstanten bei 193 K ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung): $a = 1136.7(2)$, $b = 1290.4(3)$, $c = 1324.0(1)$ pm, $\alpha = 110.28(2)$, $\beta = 101.94(2)$, $\gamma = 109.64(2)^{\circ}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.473$ g/cm³. Strukturlösung mit Multan, $R = 0.065$ (2750 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50820, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] a) E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3281; b) E. Lindner, F. Bouachir, S. Hoehne, *ibid.* **116** (1983) 46.
- [6] a) E. Lindner, C.-P. Krieg, S. Hoehne, A. Rau, *Z. Naturforsch. B* **36** (1981) 1487; b) E. Lindner, F. Bouachir, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **210** (1981) C 37.
- [7] Typische Arbeitsvorschriften: Bei -18°C werden 3.0 mmol Et₂HPS in 30 mL Et₂O zu einer Lösung von 3.0 mmol 1 in 50 mL Et₂O getropft. Unter langsamem Erwärmen auf 25°C wird 12 h gerührt. Reines 2 erhält man nach Abziehen des Solvens und Umkristallisieren aus *n*-Hexan bei -30°C (Ausbeute 70%). Durch eine Lösung von 2.5 mmol 3 in 100 mL *n*-Hexan und 3.0 mmol Alkin wird 6 h bei 50°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt mitteldrucksäulenchromatographisch mit CHCl₃/*n*-Hexan (1:5). Ausbeute an 4a–c: 15% (geringer Anteil 5a–c). Gibt man zur Reaktionslösung weitere 3.0 mmol Alkin und röhrt noch 3 h bei 60°C , so gewinnt man nach chromatographischer Reinigung hellgelbes 5a–c (Ausbeute 20%).
- [8] E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *J. Organomet. Chem.* **218** (1981) 41.

$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SF}_2]^{2+}$, ein Schwefel(vi)-Dikation**

Von Hartmut Henle, Reinhard Hoppenheit und
Rüdiger Mews*

Salze mit Schwefel(vi)-Monokationen können durch F⁺-Abstraktion aus hexa^[1,2]- oder pentakoordinierten Spezies^[3,4], durch oxidative Addition an S^{IV}-Derivate^[5] oder durch Addition von Kationen an Spezies mit SN-Mehr-fachbindungen^[6] dargestellt werden. Ähnliche Methoden sind für die Synthese von Schwefel(iv)-Monokationen entwickelt worden^[3,4,7], durch F⁺-Abstraktion aus Bis(dimethylamino)difuorosulfuran wurde sogar ein Schwefel(iv)-Dikation erhalten^[8].

* Prof. Dr. R. Mews, Dr. H. Henle, R. Hoppenheit
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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