

auch die direkte Bildung von **4** aus **1** und TCNE (Weg A) nicht ausgeschlossen werden kann, scheinen die Befunde mehr für den Weg über das Radikationenpaar (Weg B) zu sprechen.

Mit weniger reaktiven Dienophilen wie **7–11** (Tabelle 1) reagiert **1** in THF bei Raumtemperatur in hohen Ausbeuten zu den Cycloaddukten **12**^[6], ohne daß intermediär auftretende Radikationen nachgewiesen werden können. Säurekatalysiert spalten die Addukte **12a–12d** bei 140–160°C zwei Äquivalente Dimethylamin unter Bildung der Verbindungen **13a–13d** ab (Ausbeute 50–70%).

Eingegangen am 4. Oktober 1984,
in veränderter Fassung am 30. Januar 1985 [Z 1023]

- [1] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779.
- [2] R. Gompper, *Angew. Chem.* 81 (1969) 348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1969) 312.
- [3] N. D. Epitidis, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1.
- [4] S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *Tetrahedron* 38 (1982) 1035.
- [5] E. F. Hilinski, J. M. Masnovi, C. Amatore, J. K. Kochi, P. M. Rentzepis, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6167.
- [6] Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalysen, ¹H- und ¹³C-NMR- sowie Massenspektren eindeutig identifiziert.
- [7] H. Weingarten, M. G. Miles, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 1506.
- [8] Die IR-Spektren wurden auf den Geräten 397 und 580 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen. Eichbanden von CO₂ und Polystyrol.
- [9] R. Gompper, W. Elser, H.-J. Müller, *Angew. Chem.* 79 (1967) 473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 453.
- [10] C. Hubschwerlen, J.-P. Fleury, H. Fritz, *Helv. Chim. Acta* 60 (1976) 2576.
- [11] O. W. Webster, W. Mahler, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3678.
- [12] Eine Interpretation dieses Spektrums (*g*-Wert = 2.00310 ± 0.00005) ist schwierig, da für das Radikalkation mehrere 1000 Hyperfeinlinien erwartet werden; Gesamtbreite ca. 7–8 mT.
- [13] *E*_{1/2} = –0.35 V vs. SCE in Acetonitril/0.1 M Tetraethylammoniumperchlorat.

Neuartige Trimerisierung von Cyclopentadien mit einem homogenen, bifunktionellen Palladium-Säure-Katalysatorsystem**

Von Arno Behr und Wilhelm Keim*

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

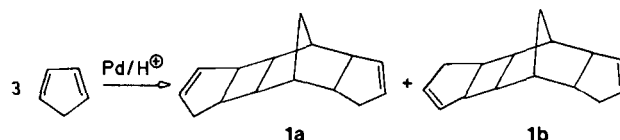
Während bifunktionelle Kontakte in der Heterogenkatalyse breite Anwendung gefunden haben^[1], gibt es nur sehr wenige Beispiele in der Homogenkatalyse^[2]. Wir beschreiben die Synthese von zwei bisher unbekannten Cyclopentadien-Trimeren unter Einsatz eines neuartigen, bifunktionellen Mischkatalysators aus einem Palladiumkomplex und einer Carbonsäure („Pd/H⁺“).

Dieses Ergebnis weist darauf hin, daß bifunktionellen Katalysatorsystemen auch in der Homogenkatalyse mit Übergangsmetallen Bedeutung zukommen kann.

Bei der Trimerisierung von Cyclopentadien entstanden zwei Isomere, die präparativ getrennt^[3] und spektroskopisch vermessen werden konnten. Aufgrund der 360 MHz-¹H-NMR- und 90 MHz-¹³C-NMR-Spektren^[4] und der Ergebnisse von Entkopplungsexperimenten wurden den Trimeren die Strukturen **1a** und **1b** zugeordnet. Bei beiden Isomeren befindet sich der am Norbornansystem gebundene Cyclopenten-Ring in *endo*-Stellung.

[*] Prof. Dr. W. Keim, Dr. A. Behr
Institut für Technische Chemie und Petrochemie
der Technischen Hochschule
Worringer Weg 1, D-5100 Aachen

[**] Den Herren F. Näf und R. Decorzant, Firmenich SA (Genf), danken wir für die Hilfe bei den analytisch-spektroskopischen Arbeiten.



Das bei der Umsetzung entstehende 1:1-Gemisch der Isomere Pentacyclo[7.5.0.1^{2,8}.0^{3,7}.0^{10,14}]pentadeca-4,12- **1a** und -4,11-dien **1b** bildet weiße, fasrige Kristalle (Fp = 49°C, Kp = 75°C/0.01 Torr). Im UV-Spektrum sind oberhalb von 200 nm keine Absorptionsmaxima zu beobachten; das IR-Spektrum^[5] zeigt bei 1608 cm⁻¹ die für den Cyclopenten-Ring typische C=C-Schwingungsbande, während die für Diels-Alder-Trimere charakteristische Schwingungsbande des Norbornen-Rings bei ca. 1570 cm⁻¹ fehlt. Auch das Massenspektrum^[6] bestätigt die vorgeschlagenen Strukturen.

Bei der katalytischen Hydrierung von **1a** und **1b** werden jeweils zwei mol Wasserstoff pro mol unter Bildung des gleichen Pentacyclopentadecans aufgenommen.

Bei der Synthese von **1a, b** wird als Palladium-Komponente des Katalysators bevorzugt Palladiumbis(acetylacetonat) Pd(acac)₂ oder Palladiumbis(dibenzylidenacetone) Pd(dba)₂ eingesetzt. Als Phosphorliganden eignen sich sowohl Phosphane (PEt₃, P*i*Pr₃, PPh₃) als auch Phosphite (Triisopropylphosphit, Tris(*o*-tolyl)phosphit). Als dritte Komponente ist eine Carbonsäure erforderlich, deren p*K*_a-Wert im Bereich von 3 bis 5 liegt. Diese Carbonsäure muß in mindestens gleichen molaren Mengen eingesetzt werden wie das Edukt Cyclopentadien; katalytische Anteile Carbonsäure sind für die Bildung der Trimere **1a, b** nicht ausreichend. Als Carbonsäuren wurden z.B. Essigsäure, Monochloressigsäure, Benzoesäure und Pivalinsäure verwendet. Zu stark acide Säuren, z.B. Trichloressigsäure, führen in einer Nebenreaktion zu Polycyclopentadien. – Das vorgestellte Katalysatorsystem ist bemerkenswerterweise imstande, die Bildung des Diels-Alder-Nebenproduktes Dicyclopentadien fast vollständig zu unterdrücken, auch bei Reaktionstemperaturen von 100 bis 130°C.

Der Mechanismus der Reaktion ist bisher nicht aufgeklärt. Die starke Lösungsmittelabhängigkeit weist auf einen ionischen Mechanismus hin. Eine einfache thermische [2+2]-Cycloaddition kann ausgeschlossen werden, da Vergleichsversuche ohne den bifunktionellen Katalysator nur zu den bekannten Diels-Alder-Produkten führten. Auch wenn der Palladiumkomplex oder die Säure allein als Katalysator eingesetzt werden, entsteht kein Trimer **1a, b**.

Arbeitsvorschrift

In einem typischen Ansatz wurden 0.65 mmol Pd(acac)₂ und 1.95 mmol PPh₃ in 25 mL Acetonitril gelöst und mit 9.9 g (0.15 mol) Cyclopentadien sowie 18 g (0.3 mol) Essigsäure versetzt. Ausbeute nach 4 h bei 100°C und Aufarbeitung: 7 g (70%) **1a, b**.

Eingegangen am 19. Oktober 1984,
ergänzt am 14. Januar 1985 [Z 1041]

CAS-Registry-Nummern:

1a: 95313-58-9 / **1b**: 95313-59-0 / Pd(acac)₂: 14024-61-4 / PPh₃: 603-35-0 / Cyclopentadien: 542-92-7 / Essigsäure: 64-19-7.

[1] a) J. Falbe, U. Hasserodt: *Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive*, Thieme, Stuttgart 1978; b) J. R. Anderson, M. Boudart: *Catalysis – Science and Technology*, Vol. 1–VI, Springer, Berlin 1981–1984.

[2] G. C. A. Schuit, B. C. Gates, *CHEMTECH* 1983, 556, 693.

[3] Säule mit AgNO₃-imprägniertem SiO₂, Hexan/Ether 99:1 (vgl. Woelml-Information No. 49).

[4] ¹H-NMR, **1a**: δ = 1.45 (1), 1.70 (1), 1.95 (1), 2.02 (1), 2.11 (3), 2.20 (3), 2.58 (2), 2.65 (1), 2.97 (1), 5.43 (1), 5.53 (1), 5.68 (1), 5.72 (1); **1b**: δ = 1.46 (1), 1.83 (2), 2.03 (1), 2.13 (3), 2.24 (3), 2.52 (1), 2.62 (1), 2.76 (1), 2.98 (1), 5.41

(1), 5.55 (1), 5.67 (1), 5.72 (1); ^{13}C -NMR, **1a**: δ = 133.4 (d), 131.4 (d), 130.7 (d), 130.6 (d), 52.0 (d), 48.7 (d), 45.6 (d), 44.4 (d), 43.1 (d), 42.0 (d), 41.7 (d), 40.9 (t), 37.7 (d), 36.4 (t), 31.8 (t); **1b**: δ = 133.5 (d), 131.4 (d), 130.7 (d), 130.5 (d), 52.3 (d), 48.5 (d), 47.3 (d), 44.1 (d), 42.7 (d), 41.2 (d), 41.0 (t+d), 38.0 (d), 36.5 (t), 31.7 (t).

[5] IR, **1a**, **b** [cm^{-1}]: ν = 3040 s, 2930 s, 2840 m, 1640 sh, 1608 m, 1470 m, 1438 m, 712 s, 725 sh, 698 sh.

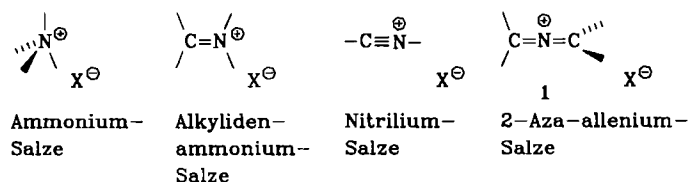
[6] MS, **1a**, **b** (m/z , rel. Int. (%)): 198 (10), 183 (1), 169 (1), 157 (1), 132 (20), 131 (8), 117 (6), 91 (10), 66 (100).

Ein neuer, einfacher Weg zu 2-Aza-allenium-Salzen - Bis(2-adamantyliden)ammonium-hexachloroantimonat**

Von Ernst-Ulrich Würthwein*, Rainer Kupfer,

Peter H. M. Budzelaar, Cornelia Strobel und Horst P. Beck

2-Aza-allenium-Salze **1** bilden neben Ammonium-, Alkylidenammonium- und Nitrilium-Salzen eine Klasse organischer Verbindungen mit positiv geladenen „Oktett“-Stickstoffatomen.



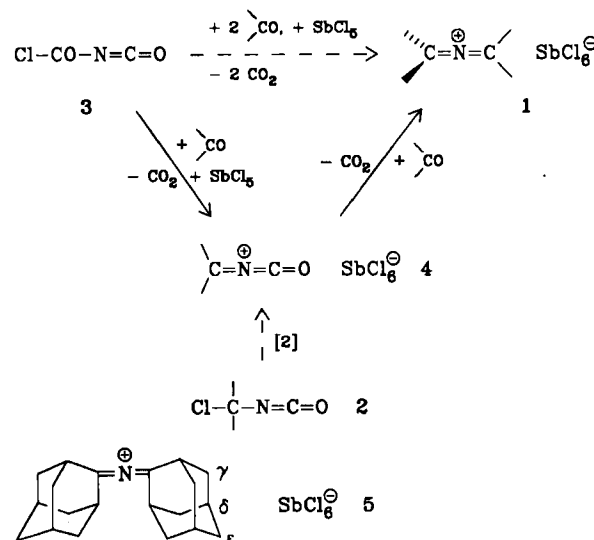
Die Salze **1**, die inzwischen nach mehreren Methoden zugänglich sind^[1,2], wurden als Zwischenstufen bei $\text{S}_\text{N}1$ -Reaktionen diskutiert^[3]. Ihre Gasphasenchemie wurde theoretisch^[4] und experimentell^[5] untersucht, ihre Struktur im Festkörper wurde röntgenographisch bestimmt^[6].

Wir berichten über eine einfache, einstufige Synthese der Salze **1**, die von nichtenolisierbaren Aldehyden und Ketonen ausgeht.

Jochims et al.^[2,6] verwenden bei ihrer Synthese als Zwischenprodukte substituierte Chlormethylisocyanate **2**, die – aus Iminen und Phosgen zugänglich^[7] – analog zu der von Staudinger et al. beschriebenen Reaktion von Arylisocyanaten^[8] mit Carbonylverbindungen und Lewis-Säuren 2-Aza-allenium-Salze **1** ergeben.

Bei unserer Methode machen wir zweimal von dieser Isocyanatreaktion Gebrauch, indem wir das käufliche Chlorcarbonylisocyanat **3** in Gegenwart von Antimonpentachlorid als Lewis-Säure mit der Carbonylverbindung im Molverhältnis 1:2 umsetzen. Wir gelangen so ohne Synthese der oft empfindlichen Imine und ohne Verwendung von Phosgen direkt zu den Salzen **1**. Chlorcarbonylisocyanat **3** dient dabei als Reagens für das „=N=C“-Synthon, denn nur das Stickstoffatom von **3** verbleibt im Produkt **1**. Unsere ^{13}C -NMR-Versuche legen nahe, daß **3** von SbCl_5 komplexiert und aktiviert, aber nicht dissoziiert wird; ein $\text{O}=\text{C}=\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -Ion konnte bisher nicht nachgewiesen werden (vgl. ^[9]). Wie bei den Versuchen von Jochims et

al.^[2,6] sind 1-Oxa-3-aza-butatrienium-Salze **4** als Zwischenstufe zu vermuten.



In Abwesenheit einer Lewis-Säure reagiert **3** mit Carbonylverbindungen zu α -Chloralkylisocyanatocarbonaten^[10].

Benzaldehyd und Benzophenon als aromatische Carbonylverbindungen reagieren glatt in 59 bzw. 75% Ausbeute zu den Salzen **1** (vgl. ^[1]). Die Reaktion mit Pivalaldehyd und Di-*tert*-butylketon führt nicht zu Salzen **1**, möglicherweise wegen der chlorierenden Eigenschaften des Antimonpentachlorids. Adamantanon jedoch ergibt in 28% Ausbeute das neuartige Bis(2-adamantyliden)ammonium-hexachloroantimonat **5**^[11]; das Kation dieses ersten alicyclischen 2-Aza-allenium-Salzes ist isoelektronisch mit dem von Wynberg et al.^[12] synthetisierten Bis(adamantyliden)methan.

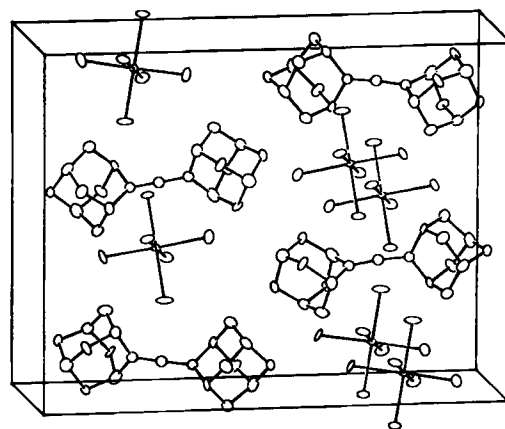


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Elementarzelle von Bis(2-adamantyliden)ammonium-hexachloroantimonat **5**, Aufsicht auf (001). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 10%. Die Kristalle sind vor allem im Hinblick auf Rotationen um die $\text{C}=\text{N}=\text{C}$ -Achse des Kations fehlgeordnet.

Die Struktur von **5** im Kristall wurde röntgenographisch bestimmt^[13]; wie bei anderen hochsymmetrischen Molekülen sind auch die Kristalle von **5** stark fehlgeordnet ($R=0.092$)^[14] (Abb. 1). Die theoretisch vorhergesagte Strukturflexibilität von Verbindungen dieser Klasse^[4] wird an den hohen Temperaturfaktoren der $\text{C}=\text{N}=\text{C}$ -Brückentome deutlich (in Abb. 1 isotrop). Die gemessenen $\text{C}=\text{N}$ -

[*] Priv.-Doz. Dr. E.-U. Würthwein, Dipl.-Chem. R. Kupfer,

Dr. P. H. M. Budzelaar

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Prof. Dr. H. P. Beck, Dipl.-Chem. C. Strobel (Kristallstrukturanalyse)

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. J. C. Jochims, Konstanz, für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse und Prof. R. Allmann, Marburg, für Hilfe bei der Strukturaufklärung.