

Mit **1** ist der Baustein Titanocen in bisher unerreichter Einfachheit in Lösung zugänglich geworden, weil die beiden PMe_3 -Liganden unter sehr milden Bedingungen durch eine Vielzahl von Substraten ersetzt werden können; alle Produkte entstehen in ausgezeichneten Ausbeuten. Mit Kohlenmonoxid bildet sich innerhalb von Minuten zunächst der Mono-^[7], dann der Dicarbonylkomplex^[2] **4** bzw. **5**. Mit dmpe entsteht der Chelatkomplex **6**^[5]. Diphenyldisulfid reagiert mit **1** unmittelbar zu **7**^[8]. Mit Diphenylacetylen werden nacheinander Komplex **8**^[9] und der Metallacyclus **9**^[10] gebildet. Mit Acetylen reagiert **1** zum ersten C_2H_2 -Komplex **10**, zum ersten Metallacyclopentadien-Derivat mit einem Metall der 4. Nebengruppe **11** und zu Polyacetylenen $[-\text{HC}=\text{CH}-]_n$. Ethylen wird in Gegenwart von **1** bei Raumtemperatur und unter Druck (60 bar) katalytisch dimerisiert; NMR-Spektren bei -50°C deuten darauf hin, daß dabei der Ethylenkomplex **12** und der gesättigte Metallacyclus **13**^[11] als Zwischenverbindungen auftreten. Acetonitril verdrängt die beiden PMe_3 -Liganden von **1**, wobei das Disubstitutionsprodukt **14** und andere, noch nicht aufgeklärte Produkte, entstehen. Testversuche zeigen, daß **1** auch mit Isocyaniden, Diazoalkanen, Schwefeldiimiden, Kohlendioxid, Kohlenstoffdisulfid, Nitrosylchlorid, Wasserstoff etc. reagiert.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 10.0 g (40.2 mmol) Cp_2TiCl_2 in 200 mL Tetrahydrofuran (THF) wird unter Argon mit 4.3 g (177 mmol) Magnesiumspänen sowie 19 mL (200 mmol) Trimethylphosphan versetzt und 20 h gerührt. Die rote Suspension wird bald blau, im Laufe von mehreren h rotbraun. Nun wird das Lösungsmittel bei 10^{-2} bar abgezogen und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Aus der eingegangten, orangebraunen Lösung kristallisieren bei -78°C schwarze Nadeln von **1**, die sich bei ca. 105°C zersetzen. Ausbeute 13.27 g (100%).

Eingegangen am 7. Dezember 1984,
in veränderter Fassung am 30. Januar 1985 [Z 1103]

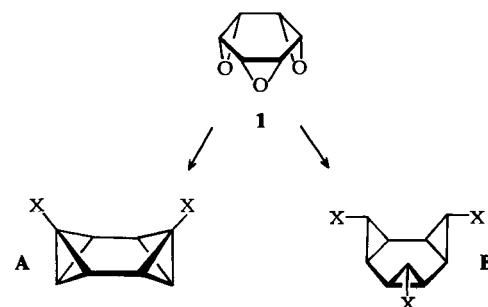
- [1] a) G. P. Pez, J. N. Armor, *Adv. Organomet. Chem.* **19** (1981) 1; b) M. Bottrell, P. D. Gavens, J. McMeeking in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1982, S. 281.
- [2] D. J. Sikora, D. W. Macomber, M. D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [3] Cp_2ZrL_2 ($\text{L} = \text{PMePh}_2, \text{PMe}_2\text{Ph}$) werden als nicht isolierbare Verbindungen beschrieben: K. I. Gell, J. Schwartz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 244; *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2687.
- [4] ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR ([D₆]Toluol, -20°C): ^1H -NMR: $\delta = 4.51$ (t, $J(\text{P},\text{H}) = 2.2$ Hz, 10 H, Cp), 0.83 (vt, $J(\text{P},\text{H}) = 2.0$ Hz, 18 H, PMes_3); ^{13}C -NMR: $\delta = 91.2$ (Cp), 23.6 (br. m, PMes_3); ^{31}P -NMR: $\delta = 45.2$ (br.). - Kristalldaten: $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{Ti}$, $M_w = 330.45$ g mol⁻¹, $Fdd2$, $Z = 24$, $a = 44.018(15)$, $b = 28.755(6)$, $c = 8.603(3)$ Å, $\rho_{\text{ber.}} = 1.209$ g cm⁻³. Intensitätsmessung bei Raumtemperatur; alle 2053 unabhängigen, bis $\theta_{\text{max.}} = 23^\circ$ erfaßten Reflexe benutzt. H-Atome nicht berücksichtigt; $R = 0.075$, $R_w(\text{F}) = 0.074$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51211, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthause, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2347.
- [6] B. H. Edwards, R. D. Rogers, D. J. Sikora, J. L. Atwood, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 416.
- [7] B. Demerseman, G. Bouquet, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **93** (1975) 199.
- [8] G. Facchinetti, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2433.
- [9] B. Demerseman, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 665.
- [10] J. L. Atwood, W. E. Hunter, H. Alt, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2454.
- [11] a) J. X. McDermott, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 947; b) J. X. McDermott, M. E. Wilson, G. M. Whitesides, *ibid.* **98** (1976) 6529.

(Z)-3,7-Bis(phenylsulfonyl)pentacyclo-[5.1.0.2⁴.0^{3,5}.0^{6,8}]octan, ein Octabisvalen-Derivat**

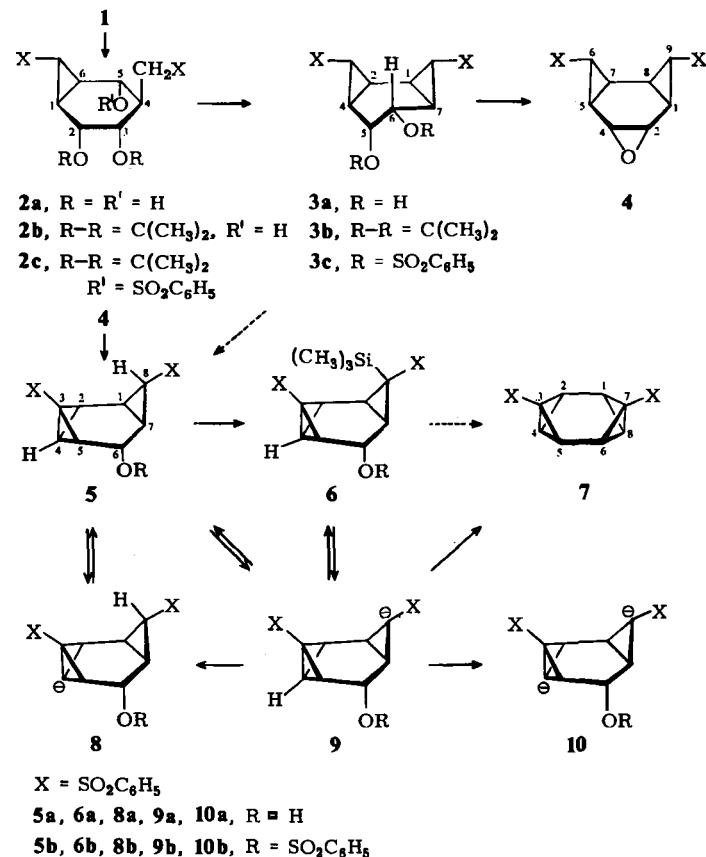
Von Christoph Rücker* und Horst Prinzbach

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

„Octabisvalen“ **A** ($\text{X} = \text{H}$)^[1] ist das noch unbekannte dritte gesättigte (neben Cuban und Cunean^[2]) und hochgespannte ($E_{\text{Sp}} = 130$ –140 kcal/mol) Valenzisomer von Cyclooctatetraen. Ausgehend von *cis*-Benzoltrioxid **1** ist jetzt die Synthese eines ersten Octabisvalens (**7**, $\text{X} = \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$) gelungen^[3].



Das in Schema 1 skizzierte Vorgehen basiert auf dem Befund – vgl. die Herstellung des carbocyclischen *cis*-Tris- σ -homobenzol-Gerüstes **B** aus **1**^[4] –, daß sich aus **1** mit 5 Äquiv. Phenylsulfonylmethylolithium praktisch quantitativ



Schema 1.

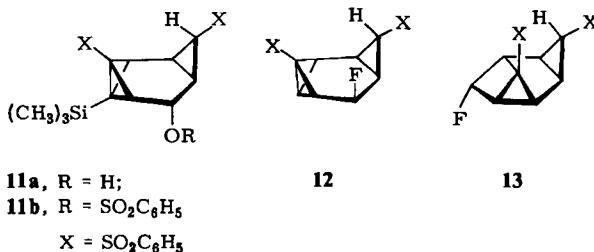
* Dr. C. Rücker, Prof. Dr. H. Prinzbach

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt. – Wir danken Prof. Dr. H. Fritz und Dr. D. Hunkler für NMR-Messungen, Dr. J. Wörth für MS-Messungen und Frau M. Lutterbeck für experimentelle Mitarbeit.

das bicyclische, kristalline Triol **2a** gewinnen läßt^[5] [Tetrahydrofuran (THF), $-20\rightarrow20^\circ\text{C}$, 2 d, $\text{Fp}=232^\circ\text{C}$, $J_{2,3}=2.6$, $J_{3,4}=12$, $J_{4,5}=10.5$ Hz]. Von den Phenylsulfonylresten wurde unter anderem erwartet, daß sie wie bei der Bildung von **2a** die α -Deprotonierung in **3b**, **4** und **5b** relativ zu konkurrierenden Metallierungen begünstigen. **2a** wurde zunächst zu **2b** acetalisiert (100%), das zu **2c** verestert wurde (87%). Mit 2 Äquiv. Lithiumdiisopropylamid (LDA) wurde **2c** zu **3b** cyclisiert (THF, -20°C , 30 min, 90%, $\text{Fp}=231^\circ\text{C}$, $J_{4,5}\approx0$ Hz). Konventionell lassen sich aus **3b** das Diol **3a** (100%), das Bissulfonat **3c** ($>90\%$) sowie über drei Stufen^[6] das Epoxid **4** gewinnen (53%, $\text{Fp}=245^\circ\text{C}$, $J_{1,2}\approx0$, $J_{1,9}=4$ Hz).

Im *endo*-6-Carbonion von **4** sollten günstige stereoelektronische Verhältnisse für die Cyclisierung zu **5a** (Substitution an C-4) bestehen^[7]: In der Tat ist dieser Schritt bei Verwendung von **4** Äquiv. *n*-Butyllithium hochselektiv (THF, -78°C , 30 min, 89%, $<5\%$ Addition von *n*BuLi, $\text{Fp}=191^\circ\text{C}$, $J_{2,4}=3.5$, $J_{4,5}=3.5$, $J_{2,5}=3.8$, $J_{5,6}=3.5$, $J_{C-4,H}=210$ Hz). So gibt es keinerlei Hinweis auf Vierringbildung (Substitution an C-2 von **4**), auf eine Inversion des Anions oder auf die beim *exo*-Anion plausible $\sigma\rightarrow\pi$ -Isomerisierung^[8]. Nicht unerwartet macht die hohe Acidität von **4-H**^[9] in **5a**, **b** und von **4-H** und **8-H** in **7** (und auch der *o*-Phenylprotonen) Schwierigkeiten beim Ringschluß zu **7**. Aus H/D-Austauschexperimenten mit **5b** geht hervor, daß die Deprotonierung zu **8b** rascher ist als zu **9b**. Durch Metallierung in Gegenwart von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ^[10] (2 Äquiv. Lithiumtetramethylpiperidin, THF, -78°C , 2 h) läßt sich das Carbonion **8b** als Silylderivat **11b** absangen; **11b** (40% neben **5b**) ist als C-4-geschützte Vorstufe von **7** interessant. Aus **5a** und 2 Äquiv. *n*BuLi entstehen mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ bzw. mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ die Silylderivate **6a** ($J_{2,5}=4$ Hz, *endo*-Anordnung der Silylgruppe durch NOE bewiesen) bzw. **11a** ($J_{2,5}=3.7$ Hz) im Gemisch mit (in den R(X)-Resten) *ortho*-silylierten Produkten; **6a** und **11a** werden chromatographisch isoliert (20 bzw. 42%). Bei der Umsetzung von **5b** mit ausreichend starken Basen (1–2 Äquiv. *n*BuLi, LDA) tritt unter variierten Bedingungen praktisch momentan Zersetzung ein. Vermutlich ist das Dicarbanion **10b** hochlabil. Das Monocarbanion **9b** wurde deshalb aus **6b** mit „trockenem“ (ca. 0.2 Äquiv. H_2O) Tetrabutylammoniumfluorid freigesetzt^[11]: In 20proz. Ausbeute entsteht das Octabisvalen-Derivat **7** [chromatographisch abgetrennt (HPLC auf Kieselgel, 33% Ethylacetat in Hexan), farblose Kristalle, $\text{Fp}=198^\circ\text{C}$, MS (Cl, NH_3): m/z 402 (M^+ + NH_4^+)] neben **5b** (35%) und



den Fluoriden **12** (35%) und **13** (10%); letztere werden im Kontrollversuch aus **5b** gebildet. Verbesserte Ausbeuten an **7** können demnach bei noch weitergehendem Ausschluß von Protonenquellen erwartet werden. Bei den bisherigen Versuchen, **7** auf direktem Weg aus **3c** (über **5b**) zu erhalten (1–2 Äquiv. *n*BuLi, THF, -78 bis -30°C), wurde neben **5b** und wenig **7** sehr viel polymeres Material gebildet (β -HOR-Eliminierung?).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** [CDCl_3 , 250 MHz; $\delta=7.8\text{--}7.3$ (10H), 3.17 (AA'A''A'''), 2.75 (BB')] wurde mit folgenden Kopplungskonstanten befriedigend simuliert:

$J_{1,2}=4.77$, $J_{1,4}=0.13$, $J_{1,5}=-0.20$, $J_{1,6}=5.68$, $J_{1,8}=3.44$, $J_{4,8}=0.27$ Hz. Von den $^{13}\text{C-NMR}$ -Signalen (CDCl_3) des Octabisvalen-Gerüsts mit $\delta=43.0$ (C-1, -2, -5, -6), 35.1 (C-3, -7) und 21.3 (C-4, -8) zeigt das letzte die für Bicyclobutan-Brückenköpfe typische C,H-Kopplung von 214 Hz^[12]. Beim Erhitzen in Lösung (CDCl_3) beginnt sich **7** ab ca. 200°C zu zersetzen.

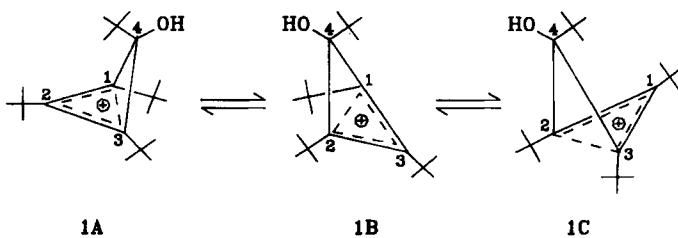
Eingegangen am 28. Dezember 1984 [Z 1120]

- [1] A. T. Balaban, M. Banciu, *J. Chem. Educ.* 61 (1984) 766, zit. Lit.
- [2] L. Cassar, P. E. Eaton, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 6366.
- [3] M. Christl, M. Lechner, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1; L. A. Paquette, R. T. Taylor, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2745; H. Bingmann, Dissertation, Universität Freiburg 1978; siehe die Synthese von Octavalen (M. Christl, R. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4494) und eines Octabisvalen-Clusters $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\text{PCH}_3)_4$ (R. L. De, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 96 (1984) 961; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 983).
- [4] C. Rücker, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4099.
- [5] Alle neuen Verbindungen sind durch $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$, IR- und Massenspektren sowie Elementaranalyse charakterisiert.
- [6] S. Hanessian, N. R. Plessas, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 1035.
- [7] Y. Gaoni, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 2564.
- [8] R. M. Coates, L. A. Last, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7322.
- [9] G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2022; R. P. Zerger, G. D. Stucky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 44.
- [10] T. D. Krizan, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6155.
- [11] L. A. Paquette, C. Blankenship, G. J. Wells, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6442; H.-G. Zoch, G. Szeimies, R. Römer, G. Germain, J.-P. Declercq, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2285; R. K. Sharma, J. L. Fry, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 2112.
- [12] M. Christl, R. Herbert, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2022.

Karussell-Umlagerung im 1,2,3,4-Tetra-*tert*-butylhydroxycyclobutenium-Ion**

Von Günther Maier*, Rolf Emrich und Hans-Otto Kalinowski

Die oxidative Ringöffnung von Tetra-*tert*-butyltetrahydron führt zu stabilen und kristallin isolierbaren Homocycloprenylium-Salzen^[1]. Das so erhaltene Ion **1**, von dessen Hexafluoroantimonat eine Röntgen-Strukturanalyse vorliegt, zeigt temperaturabhängige NMR-Spektren. Bei Raumtemperatur sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur drei Singulets bei $\delta=1.10$ (9H, *tBu* an C-4), 1.54 (27H, *tBu* an C-1/2/3) und 4.60 (OH) zu erkennen. Beim Abkühlen wird das Signal bei 1.54 breiter und spaltet schließlich unterhalb von $+1^\circ\text{C}$ in zwei Signale im Verhältnis 2:1 (bei -10°C : $\delta=1.50$ und 1.58) auf. Die beiden anderen Singulets bleiben dabei unverändert.



Im Raumtemperatur- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **1** registriert man lediglich vier Signale bei $\delta=29.3$ (CH_3 , *tBu* an C-4), 30.9 (CH_3 , *tBu* an C-1/2/3), 41.2 (quartär, *tBu* an

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. R. Emrich, Dr. H.-O. Kalinowski
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[**] Kleine Ringe, 56. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 55. Mitteilung: G. Maier, M. Hoppe, K. Lanz, H. P. Reisenauer, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5645.