

Mit **1** ist der Baustein Titanocen in bisher unerreichter Einfachheit in Lösung zugänglich geworden, weil die beiden  $\text{PMe}_3$ -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-<sup>[7]</sup>, dann der Dicarboxylkomplex **4** bzw. **5**. Mit dmpe entsteht der Chelatkomplex **6**<sup>[5]</sup>. Diphenyldisulfid reagiert mit **1** unmittelbar zu **7**<sup>[8]</sup>. Mit Diphenylacetylen werden nacheinander Komplex **8**<sup>[9]</sup> und der Metallacyclus **9**<sup>[10]</sup> gebildet. Mit Acetylen reagiert **1** zum ersten  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Komplex **10**, zum ersten Metallacyclopentadien-Derivat mit einem Metall der 4. Nebengruppe **11** und zu Polyacetylen  $[-\text{HC}=\text{CH}-]_n$ . Ethylen wird in Gegenwart von **1** bei Raumtemperatur und unter Druck (60 bar) katalytisch dimerisiert; NMR-Spektren bei  $-50^\circ\text{C}$  deuten darauf hin, daß dabei der Ethylenkomplex **12** und der gesättigte Metallacyclus **13**<sup>[11]</sup> als Zwischenverbindungen auftreten. Acetonitril verdrängt die beiden  $\text{PMe}_3$ -Liganden von **1**, wobei das Disubstitutionsprodukt **14** und andere, noch nicht aufgeklärte Produkte, entstehen. Testversuche zeigen, daß **1** auch mit Isocyaniden, Diazoalkanen, Schwefeldiimid, Kohlendioxid, Kohlenstoffdisulfid, Nitrosylchlorid, Wasserstoff etc. reagiert.

### Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 10.0 g (40.2 mmol)  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  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 eingeeengten, orangebraunen Lösung kristallisieren bei  $-78^\circ\text{C}$  schwarze Nadeln von **1**, die sich bei ca.  $105^\circ\text{C}$  zersetzen. Ausbeute 13.27 g (100%).

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

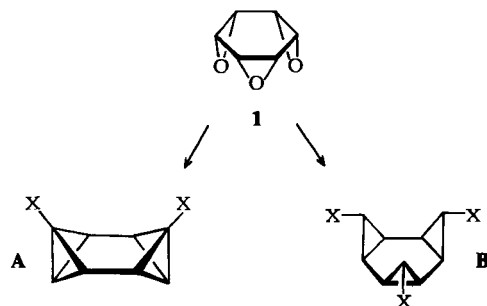
- [1] a) G. P. Pez, J. N. Armor, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 1; b) M. Bottril, P. D. Gavens, J. McMeeking in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1982, S. 281.
- [2] D. J. Sikora, D. W. Macomber, M. D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [3]  $\text{Cp}_2\text{ZrL}_2$  ( $\text{L} = \text{PMePh}_2$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ) 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]  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ):  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 4.51$  (t,  $J(\text{P,H}) = 2.2$  Hz, 10H, Cp), 0.83 (vt,  $J(\text{P,H}) = 2.0$  Hz, 18H,  $\text{PMe}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 91.2$  (Cp), 23.6 (br. m,  $\text{PMe}_3$ );  $^{31}\text{P}$ -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;  $R = 0.075$ ,  $R_w(F) = 0.074$ . 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. Hursthouse, *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. Demersemann, G. Bouquet, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* 93 (1975) 199.
- [8] G. Facchinetti, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 2433.
- [9] B. Demersemann, 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-[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>6,8</sup>]octan, ein Octabisvalen-Derivat\*\*

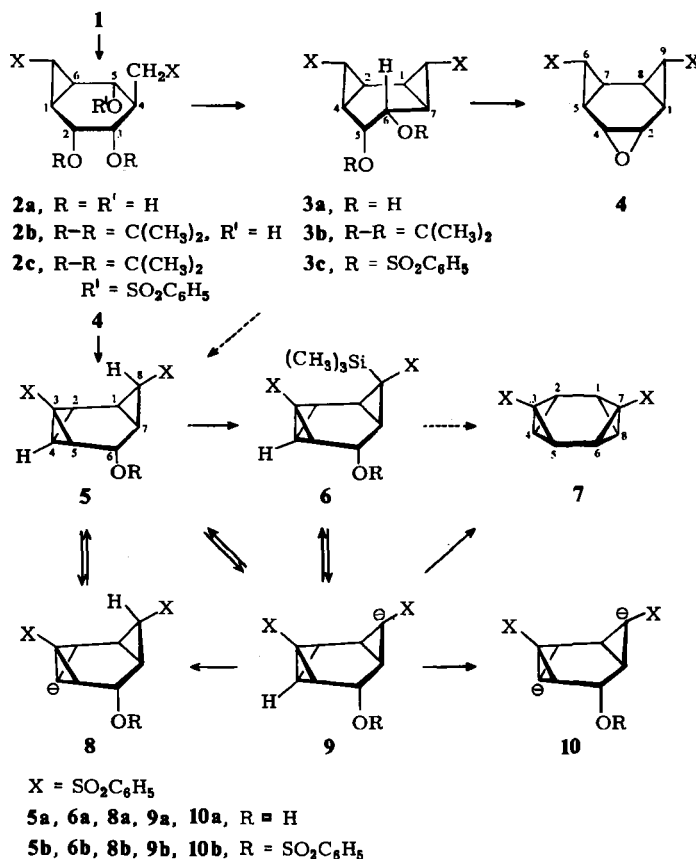
Von Christoph Rücker\* und Horst Prinzbach

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

„Octabisvalen“ **A** ( $\text{X} = \text{H}$ )<sup>[1]</sup> ist das noch unbekannte dritte gesättigte (neben Cuban und Cunean<sup>[2]</sup>) und hochgespannte ( $E_{\text{Sp}} = 130\text{--}140$  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<sup>[3]</sup>.



Das in Schema 1 skizzierte Vorgehen basiert auf dem Befund – vgl. die Herstellung des carbocyclischen *cis*-Tris- $\sigma$ -homobenzol-Gerüsts **B** aus **1**<sup>[4]</sup> –, daß sich aus **1** mit 5 Äquiv. Phenylsulfonylmethylolithium praktisch quantitativ



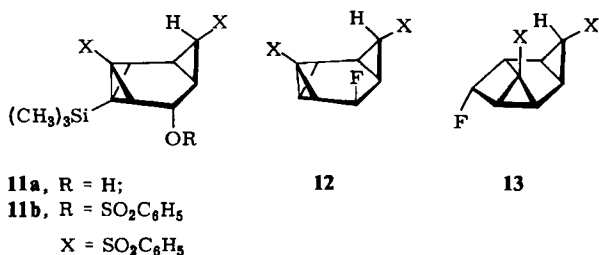
Schema 1.

[\*] 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<sup>[5]</sup> [Tetrahydrofuran (THF),  $-20 \rightarrow 20^\circ\text{C}$ , 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  $\alpha$ -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,  $-20^\circ\text{C}$ , 30 min, 90%,  $\text{Fp} = 231^\circ\text{C}$ ,  $J_{4,5} \approx 0$  Hz). Konventionell lassen sich aus **3b** das Diol **3a** (100%), das Bissulfonat **3c** ( $> 90\%$ ) sowie über drei Stufen<sup>[6]</sup> das Epoxid **4** gewinnen (53%,  $\text{Fp} = 245^\circ\text{C}$ ,  $J_{1,2} \approx 0$ ,  $J_{1,9} = 4$  Hz).

Im *endo*-6-Carbanion von **4** sollten günstige stereoelektronische Verhältnisse für die Cyclisierung zu **5a** (Substitution an C-4) bestehen<sup>[7]</sup>: In der Tat ist dieser Schritt bei Verwendung von 4 Äquiv. *n*-Butyllithium hochselektiv (THF,  $-78^\circ\text{C}$ , 30 min, 89%,  $< 5\%$  Addition von *n*BuLi,  $\text{Fp} = 191^\circ\text{C}$ ,  $J_{2,4} = 3.5$ ,  $J_{4,5} = 3.5$ ,  $J_{2,5} = 3.8$ ,  $J_{5,6} = 3.5$ ,  $^1J_{\text{C-4,H}} = 210$  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<sup>[8]</sup>. Nicht unerwartet macht die hohe Acidität von 4-H<sup>[9]</sup> 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  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ <sup>[10]</sup> (2 Äquiv. Lithiumtetramethylpiperidid, THF,  $-78^\circ\text{C}$ , 2 h) läßt sich das Carbanion **8b** als Silylderivat **11b** abfangen; **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.  $\text{H}_2\text{O}$ ) Tetrabutylammoniumfluorid freigesetzt<sup>[11]</sup>: 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 (CI,  $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  402 ( $\text{M}^+ + \text{NH}_4^+$ )] neben **5b** (35%) und



den Fluoriden **12** (35%) und **13** (10%); letztere werden im Kontrollexperiment 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  $-30^\circ\text{C}$ ), wurde neben **5b** und wenig **7** sehr viel polymeres Material gebildet ( $\beta$ -HOR-Eliminierung?).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **7** [ $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz:  $\delta = 7.8\text{--}7.3$  (10H), 3.17 (AA'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 ( $\text{CDCl}_3$ ) 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<sup>[12]</sup>. Beim Erhitzen in Lösung ( $\text{CDCl}_3$ ) beginnt sich **7** ab ca.  $200^\circ\text{C}$  zu zersetzen.

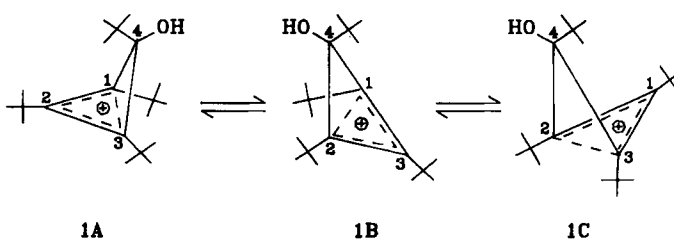
Eingegangen am 28. Dezember 1984 [Z 1120]

- [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*-butylhydroxycyclobutenylium-Ion\*\*

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

Die oxidative Ringöffnung von Tetra-*tert*-butyltetrahydrofuran führt zu stabilen und kristallin isolierbaren Homocyclopropenyl-Salzen<sup>[1]</sup>. 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, *t*Bu an C-4), 1.54 (27H, *t*Bu 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  $-10^\circ\text{C}$ :  $\delta = 1.50$  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  $\delta = 29.3$  ( $\text{CH}_3$ , *t*Bu an C-4), 30.9 ( $\text{CH}_3$ , *t*Bu an C-1/2/3), 41.2 (quartär, *t*Bu 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.