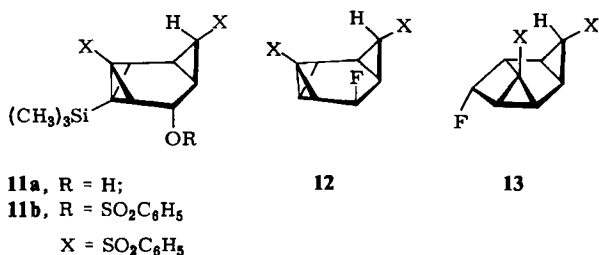


das bicyclische, kristalline Triol **2a** gewinnen läßt^[5] [Tetrahydrofuran (THF), $-20 \rightarrow 20^\circ\text{C}$, 2 d, $\text{Fp} = 232^\circ\text{C}$, $J_{2,3} = 2.6$, $J_{3,4} = 12$, $J_{4,5} = 10.5$ Hz]. Von den Phenylsulfonylresten wurde unter anderem erwartet, daß sie wie bei der Bildung von **2a** die 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%, $\text{Fp} = 231^\circ\text{C}$, $J_{4,5} \approx 0$ Hz). Konventionell lassen sich aus **3b** das Diol **3a** (100%), das Bissulfonat **3c** ($> 90\%$) sowie über drei Stufen^[6] das Epoxid **4** gewinnen (53%, $\text{Fp} = 245^\circ\text{C}$, $J_{1,2} \approx 0$, $J_{1,9} = 4$ Hz).

Im *endo*-6-Carbanion von **4** sollten günstige stereoelektronische Verhältnisse für die Cyclisierung zu **5a** (Substitution an C-4) bestehen^[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, $\text{Fp} = 191^\circ\text{C}$, $J_{2,4} = 3.5$, $J_{4,5} = 3.5$, $J_{2,5} = 3.8$, $J_{5,6} = 3.5$, $^1J_{\text{C-4,H}} = 210$ 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^[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. Lithiumtetramethylpiperidid, THF, -78°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. 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 (CI, 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°C), wurde neben **5b** und wenig **7** sehr viel polymeres Material gebildet (β -HOR-Eliminierung?).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **7** [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}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.

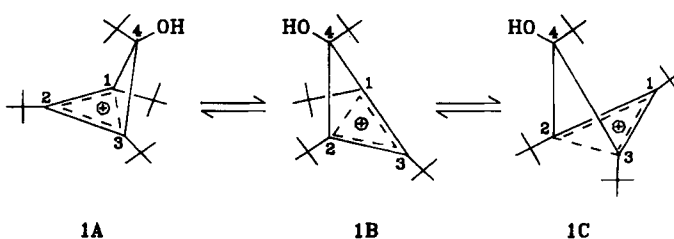
Eingegangen am 28. Dezember 1984 [Z 1120]

- [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 ^1H -NMR-, ^{13}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 Homocyclopropenylium-Salzen^[1]. Das so erhaltene Ion **1**, von dessen Hexafluoroantimonat eine Röntgen-Strukturanalyse vorliegt, zeigt temperaturabhängige NMR-Spektren. Bei Raumtemperatur sind im ^1H -NMR-Spektrum nur drei Singulett 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°C : $\delta = 1.50$ und 1.58) auf. Die beiden anderen Singulett bleiben dabei unverändert.



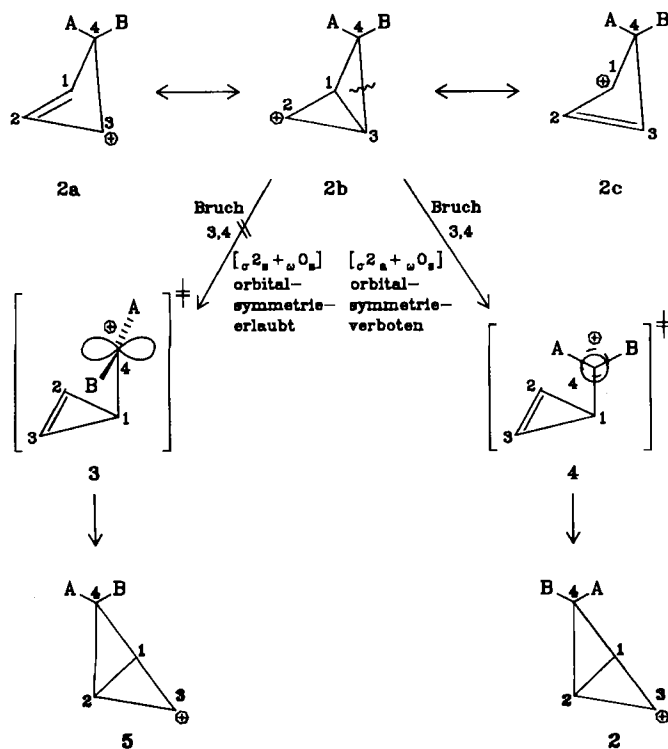
Im Raumtemperatur- ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** registriert man lediglich vier Signale bei $\delta = 29.3$ (CH_3 , *t*Bu an C-4), 30.9 (CH_3 , *t*Bu an C-1/2/3), 41.2 (quartär, *t*Bu an

[*] 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.

C-4) und 101.2 (C-4). Alle anderen Absorptionen (C-1/2/3 und quart. C der daran gebundenen *tert*-Butylgruppen) sind unter diesen Bedingungen infolge von Austauschprozessen im Rauschen verborgen. Unterhalb von +17°C wird das Signal für die *tert*-Butylgruppen an C-1/2/3 in zwei Signale getrennt. In diesem Temperaturbereich tauchen allmählich auch Absorptionen für C-1/2/3 und die daran gebundenen quart. C-Atome der *tert*-Butylgruppen auf. Bei -20°C erhält man schließlich das erwartete Spektrum: $\delta = 29.1$ (CH₃, *t*Bu an C-4), 30.6 (CH₃, *t*Bu an C-1/3), 31.3 (CH₃, *t*Bu an C-2), 34.9 (quart., *t*Bu an C-2), 38.1 (quart., *t*Bu an C-1/3), 40.9 (quart., *t*Bu an C-4), 101.0 (C-4), 161.5 (C-1/3), 184.9 (C-2).

Die reversiblen Veränderungen der Spektren fordern einen dynamischen Prozeß, bei dem zwar die olefinischen Ringpositionen in **1** äquilibriert werden, C-4 und die dort befindlichen Substituenten jedoch keine Veränderung erfahren. Die einfachste Deutung ist die Karussell-Umlagerung $1A \rightleftharpoons 1B \rightleftharpoons 1C$. Aus den Koaleszenztemperaturen (bestimmbar an den Methylgruppen-Signalen in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren; eine Messung des Koaleszenzspektrums für C-1/2/3 und die benachbarten C-Atome war aus apparativen Gründen und wegen der Instabilität von **1** nicht möglich) und der Größe der Aufspaltung in den Tieftemperaturspektren läßt sich für die beobachtete Umwandlung eine Aktivierungsbarriere $\Delta G^\ddagger \approx 15$ kcal/mol berechnen.



Eine derartige Isomerisierung ist von methylsubstituierten Homocyclopropenylum-Salzen bekannt^[2]. Bisher ungeklärt, aber von besonderem Interesse^[3], ist die Stereochemie dieser Reaktion. Nach der Theorie^[4] sollte die Umlagerung des Homocyclopropenylum-Ions **2** gegen die Woodward-Hoffmann-Regeln verstoßen. Von den beiden Varianten - **3** und **4** geben den entsprechenden ekliptischen bzw. bisektierten Übergangszustand an - ist nicht die orbitalsymmetrie-erlaubte Reaktion via **3**, sondern der Weg über **4** mit Inversion am wandernden C-Atom zu er-

warten. Danach würden die Substituenten A und B ihre Orientierung immer beibehalten. Diese Voraussetzung deckt sich mit dem Ergebnis des Experiments, denn in den Koaleszenzspektren bleiben die Signale für C-4 und die zugehörigen Substituenten über den gesamten Temperaturbereich scharf. Ihre chemischen Verschiebungen erfahren ebenfalls keine Veränderung. Das Vorliegen gleicher Anteile der *endo,exo*-isomeren Ionen und eine sehr schnelle Umwandlung ineinander scheiden daher aus. Verbleiben drei Möglichkeiten: a) Wegen der Größe der *tert*-Butylgruppen ist der „least motion“-Prozeß bevorzugt. b) Ring-inversion führt sehr schnell zu einem *endo,exo*-Gleichgewicht, und dieses liegt ganz aufseiten von **1** (*endo-tert*-Butylgruppe). c) Eine ungewöhnlich stark ausgeprägte Sekundär-Orbital-Wechselwirkung^[4] sorgt dafür, daß die Woodward-Hoffmann-Regeln hier nicht mehr gelten. Wir halten die letztgenannte Erklärung nicht nur für die attraktivste, sondern auch für die wahrscheinlichste.

Vorliegendes Beispiel ist der Berson-Willcott-Umlagerung von Norcaradienen gleichzusetzen, die nach Untersuchungen von Klärner et al.^[5] ebenfalls entgegen den Anforderungen der Regeln von der Erhaltung der Orbital-Symmetrie mit Inversion am wandernden C-Atom verläuft.

Eingegangen am 28. Dezember 1984,
ergänzt am 31. Januar 1985 [Z 1125]

- [1] G. Maier, R. Emrich, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, M. Nixdorf, H. Irrngartinger, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] V. A. Koptug, I. A. Shleider, I. S. Isaev, *J. Org. Chem. USSR* 7 (1971) 864; I. A. Shleider, I. S. Isaev, V. A. Koptug, *ibid.* 8 (1972) 1357.
- [3] Zusammenfassungen: a) T. S. Sorensen, A. Rauk in A. P. Marchand, R. E. Lehr: *Pericyclic Reactions*, Vol. 2, Academic Press, London 1977, S. 52-55; b) M. Saunders, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer in P. de Mayo: *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 1, Academic Press, London 1980, S. 44-47; c) F.-G. Klärner, *Top. Stereochem.* 15 (1984) 1.
- [4] a) ab initio: W. A. Hehre, A. J. P. Devaquet, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4370; *ibid.* 96 (1974) 3644; b) MINDO/2: K. Morio, S. Masamune, *Chem. Lett.* 1974, 1251.
- [5] F.-G. Klärner, *Angew. Chem.* 86 (1974) 270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 268; F.-G. Klärner, S. Yasiak, M. Wette, *Chem. Ber.* 112 (1979) 1168.

Cluster-Expansion mit Cp(CO)Rh-Fragmenten**

Von Darjusch Mani und Heinrich Vahrenkamp*

Für Cluster-Expansionsreaktionen haben sich bisher als Reagentien hauptsächlich anionische Einkernkomplexe oder anionische Cluster bewährt, deren Zahl naturgemäß beschränkt ist. Als Quelle für neutrale Fragmente sind für diesen Zweck erst solche, die Fe(CO)₃-Einheiten liefern, deutlich in Erscheinung getreten^[1]. Wir hofften, daß die zur Fe(CO)₃-Einheit isovalenzelektronische RhCp-Einheit (Cp = Cyclopentadienyl) gleichermaßen nutzbar sein sollte. In der Absicht, Cluster-Gerüstexpansionen zu bewerkstelligen und gleichzeitig das Katalysmetall Rhodium einzubringen, setzten wir daher die FeCo- oder RuCo-Cluster **1** mit Cp(CO)₂Rh um.

In allen fünf Fällen entstanden die gewünschten neuen Fünfkerncluster **3**, wenn man die Edukte bei 80–100°C in Benzol oder Toluol für ca. 20 h im Molverhältnis 1 : 2 reagieren ließ. Bei Umsätzen um 75% betrugen die umsatzbezogenen Ausbeuten bei **3a** und **b** 70–90%, bei **3c–e** 6–30%; die unverbrauchten Ausgangscluster wurden zurückerhal-

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. D. Mani
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Firma Heraeus und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt.