

- [2] W. Huber, K. Müllen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 699; W. Huber, K. Müllen, O. Wennerström, *Angew. Chem.* 92 (1980) 636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 624; K. Müllen, W. Huber, T. Meul, N. Nakagawa, M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5404.
- [3] L. A. Tinker, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2316.
- [4] M. Dietrich, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1985.
- [5] Die chemische Oxidation von 2 zu 2^{2+} in SO_2ClF mit SbF_5 wird mehrfach beschrieben [6]; H. Kiese, *Anal. Chem.* 53 (1981) 1952. Allerdings sind die zum Strukturbeweis vorgelegten NMR-spektroskopischen Befunde im Vergleich zu den eindeutig bewiesenen Daten für das Dianion von 2 [1] nicht voll überzeugend. Es fällt unter anderem auf, daß die gemessenen chemischen ^1H -NMR-Verschiebungen entgegen den Erwartungen denen der neutralen Spezies sehr ähnlich sind. Eine weitere Diskrepanz resultiert daraus, daß 2^{2+} in SO_2ClF bei 0°C stabil sein soll, während die elektrochemischen Messungen in hochreinem SO_2 bei -50°C eine Lebensdauer im Sekundenbereich anzeigen.
- [6] D. M. Brouwer, J. A. van Doorn, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 91 (1972) 1110; G. A. Olah, D. A. Forsyth, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4086; K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 1376; G. K. S. Prakash, T. N. Rawdah, G. A. Olah, *Angew. Chem.* 95 (1983) 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 390.
- [7] L. Byrd, L. L. Miller, D. Pletcher, *Tetrahedron Lett.* 24 (1972) 2419; J. Robinson, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 323; O. Hammerich, V. D. Parker, *ibid.* 96 (1974) 4289.
- [8] Da in 1 zwei Anthrylgruppen in 9,9'-Stellung verknüpft sind, kann man 1^{4+} formal auch als ein zweifaches Dikation ansehen. Das setzt aber voraus, daß die beiden geladenen Anthrylgruppen nicht miteinander wechselwirken, eine Annahme, die durch die experimentellen Befunde nicht gestützt wird. Je nach Typ der Gegenionen, die die Ladungsabschirmung in den Anthrylresten prägen, erreichen die elektronischen Wechselwirkungsenergien in $1^{4-}/1^{4+}$ [1] Werte bis 0.6 eV.

Über die absolute Konfiguration der (+)-Weinsäure

Von Hartmuth Buding, Bertold Deppisch, Hans Musso* und Günther Snatzke

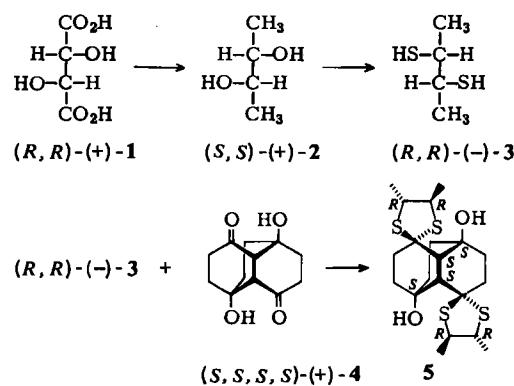
Die absolute Konfiguration der (+)-Weinsäure 1 aus Traubensaft wurde 1951 von Bijvoet et al.^[1] am Rubidiumsalz durch anomale Dispersion der K_a -Röntgenstrahlung des Zirconiums bestimmt. Dieses Ergebnis ist 1972 von Tanaka et al.^[2] angezweifelt worden. Daraufhin hat Dunitz^[3] das Problem bereinigt. Es gibt inzwischen neue Strukturbestimmungen an Tartraten^[4] und unabhängige Beweise dafür, daß man makroskopische Kristallformen mit der Chiralität darin enthaltener Moleküle röntgenographisch verknüpfen kann^[5]. Nach Prelog et al.^[6] ist jede weitere Bestätigung der Bijvoet-Methode zu begrüßen. Wir berichten deshalb über Beobachtungen, aus denen sich unbeabsichtigt die (*R,R*)-Konfiguration der (+)-Weinsäure 1 ergibt.

Durch Reduktion der Carboxygruppen von (+)-1 auf bekanntem Wege^[7] wurde (+)-2,3-Butandiol 2 erhalten, das nach Corey und Mitra^[8] in (-)-2,3-Butandithiol 3 überführt wurde. Mit diesem konnte aus dem racemischen Diketon 4 ein Gemisch diastereomerer Bisdiethioacetale erhalten werden, dessen bei der Chromatographie langsamer wandernde Komponente 5 der Strukturanalyse nach Bijvoet unterworfen wurde. Das Ergebnis ist in Formel 5 wiedergegeben^[9]. Danach haben die Chiralitätszentren von (-)-3 die (*R,R*)-Konfiguration. Da bei dessen Bildung aus (+)-2 Walden-Umkehr eintreten muß, ist (+)-2 (*S,S*)-konfiguriert, und das Ausgangsmaterial ist demnach (*R,R*)-(+)-1.

[*] Prof. Dr. H. Musso, Dr. H. Buding
Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Wilstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Prof. Dr. B. Deppisch
Institut für Kristallographie der Universität
D-7500 Karlsruhe

Prof. Dr. G. Snatzke
Abteilung für Chemie, Lehrstuhl für Strukturchemie der Universität
D-4630 Bochum 1



Unabhängig davon ergibt sich aus dem negativen Cottont-Effekt des aus 5 durch Hydrolyse erhaltenen Diketons (+)-4 für das Grundgerüst des Tricyclus ebenfalls die (*S,S,S,S*)-Konfiguration^[9]. Die (*R,R*)-Konfiguration von (+)-1 und die (*S,S,S,S*)-Konfiguration von (+)-4 wurden hier durch die Strukturbestimmung von 5 verknüpft; somit wird (*R,R*)-(+)-1 über die optische Aktivität von (*S,S,S,S*)-4 bestätigt.

Eingegangen am 21. Januar 1985 [Z 1181]

- [1] J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. van Bommel, *Nature (London)* 168 (1951) 271.
- [2] J. Tanaka, F. Ogura, M. Kuritani, M. Nakagawa, *Chimia* 26 (1972) 471; N. Sakabe, K. Sakabe, K. Ozeki-Minakata, J. Tanaka, *Acta Crystallogr. B28* (1972) 3441; J. Tanaka, C. Katayama, F. Ogura, H. Tatemitsu, M. Nakagawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 21; J. Tanaka, K. Ozeki-Minakata, F. Ogura, M. Nakagawa, *Nature Phys. Sci.* 241 (1973) 22.
- [3] J. D. Dunitz: *Methods of Crystal Structure Analysis*, Cornell University Press, Ithaca 1979, S. 143ff.
- [4] L. Bohatý, R. Fröhlich, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* 164 (1983) 261, 291.
- [5] L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, I. Weissbuch, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2075; 105 (1983) 6615.
- [6] V. Prelog, D. Bedeković, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 2285, insbesondere S. 2292, 2293.
- [7] J. J. Plattner, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1758.
- [8] E. J. Corey, R. B. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 2938.
- [9] Präparative, experimentelle und theoretische Einzelheiten: H. Musso et al., *Chem. Ber.*, im Druck.

Synthese, Struktur und Ligandenbewegungen von $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OCH}_3)_3](\eta^4\text{-2,4-dimethyl-1,3-pentadien})$, einem Komplex mit C-H-Cr-Brücke**

Von Günther Michael, Jürgen Kaub und Cornelius G. Kreiter*

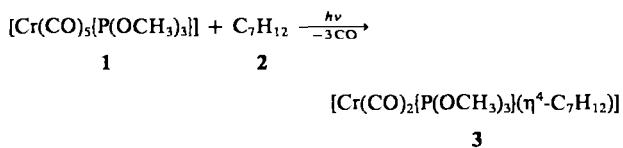
Organoübergangsmetall-Komplexe, die neben σ - oder π -Bindungen 3z2e-Bindungen zwischen einer C-H-Einheit des Liganden und dem Zentralmetall aufweisen^[1], zeigen modellhaft den Angriff eines koordinativ ungesättigten Komplexfragments auf eine C-H-Bindung. Diese Komplexe leisten einen entscheidenden Beitrag zum Verständnis der Aktivierung von C-H-Bindungen durch Übergangselemente.

Die photochemische Umsetzung des Chrom-Komplexes 1 mit 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien 2 in *n*-Pentan bei 203 K ergibt nicht wie die von 1 mit anderen 1,3-Dienen einen

[*] Prof. Dr. C. G. Kreiter, Dipl.-Chem. G. Michael, Dipl.-Chem. J. Kaub
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Gehinderte Ligandenbewegungen in Übergangsmetallkomplexen, 27. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 26. Mitteilung: G. Michael, J. Kaub, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.*, im Druck.

[Cr(CO)₃{P(OCH₃)₃}(η^4 -dien)]-Komplex^[2], sondern das um einen CO-Liganden ärmere Produkt **3**^[3], in dem das Dien sowohl über sein π -Bindungssystem als auch über eine Methylgruppe an das zentrale Chrom-Atom koordiniert ist.



Das Reaktionsgemisch muß zügig bei 230 K chromatographisch an Silicagel getrennt werden, da es bei längerem Stehen mitunter zu einer spontanen Zersetzung von **3** kommt. Reines **3** bildet tiefrote Kristalle, die sich in *n*-Pentan oder Toluol gut lösen. In Toluol ist **3** bis 390 K kurzzeitig haltbar.

Das IR-Spektrum von **3** weist zwei gleich intensive CO-Streckschwingungen auf (1915, 1840 cm⁻¹; *n*-Pentan), die auf eine angulare Cr(CO)₂-Gruppe schließen lassen.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** ist temperaturabhängig (Tabelle 1). Bei 124 K ist das Tieftemperaturgrenzspektrum erreicht. Auffällig ist, daß die Resonanzen der 5-Methylprotonen in drei Multipletts a, b und c (Tabelle 1) mit geminalen Kopplungskonstanten $J_{ab} = 10.0$, $J_{ac} = 15.0$ und $J_{bc} = 18.0$ Hz aufspalten. Die starke Abschirmung eines dieser Methylprotonen zeigt dessen Wechselwirkung mit Chrom an. Bei 240 K sind die 5-ständigen Methylprotonen als Folge eines raschen Austausches scheinbar äquivalent ($\Delta G_{200}^{\ddagger} = 28.6 \pm 0.3$ kJ/mol). Bei weiterer Temperatursteigerung bis 390 K fallen die Signale der 2- und 4-ständigen Methylgruppen sowie die der Methylenprotonen in 1- und Methylprotonen in 5-Position zusammen ($\Delta G_{300}^{\ddagger} = 68.1 \pm 0.1$ kJ/mol).

Tabelle 1. ¹H-NMR-spektroskopische Daten von **3**. Chemische Verschiebungen δ rel. TMS. Intensität und soweit bestimbar ³¹P-¹H-Kopplungskonstanten [Hz] in Klammern. Messungen bei 124 und 240 K in [D₆]Dimethyl-ether, Messung bei 390 K in [D₆]Toluol.

1Z	1E	2, 4	3	5	P(OCH ₃) ₃	T [K]
-0.06 (1)	3.43 (1)	2.11 (3)	5.46 (1)	0.12 (a) (1, 2.0)	3.67 (9, 11.1)	124
		2.30 (3)		-1.58 (b) (1, 4.5)		
				-10.03 (c) (1, 13.0)		
-0.12 (1, 5.3)	3.35 (1, 8.0)	2.15 (3)	5.31 (1)	-3.75 (3, 6.5)	3.70 (9, 11.0)	240
		2.31 (3)				
[a]	[a]	2.11 (6)	5.07 (1)	[a]	3.57 (9, 11.0)	390

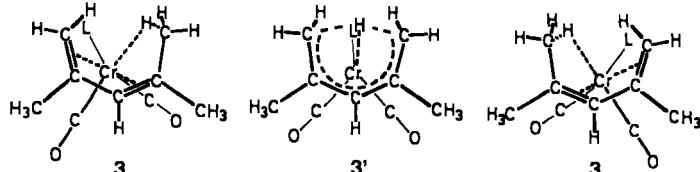
[a] Das ausgemittelte Signal der 1- und 5-ständigen Protonen ist stark verbreitert und wird nicht beobachtet.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **3** (Abb. 1) ergänzt die spektroskopischen Befunde. Komplex **3** hat eine verzerrt-octaedrische Ligandensphäre. Der 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien-Ligand besetzt drei faciale Koordinationsstellen: Mit seinem π -System b und c sowie a mit einer C–H-Bindung der terminalen Methylgruppe. Der sperrige P(OCH₃)₃-Ligand nimmt die d-Position ein.

Die temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren von **3** zeigen zwei voneinander unabhängige, gehinderte Ligandenbewegungen an. Die eine ist eine gehinderte Rotation der terminalen Methylgruppe, die vergleichbar auch an $[(\text{P}(\text{OCH}_3)_3\text{Fe}(\eta^3\text{-butenyl})]^+$ ^[4] beobachtet wurde. Die Ak-

tivierungsbarriere von $\Delta G_{200}^{\ddagger} = 28.6 \pm 0.3$ kJ/mol ist ein Maß für die Stärke der Cr–H–C-Bindung.

3 ist chiral und liegt als Enantiomerenpaar vor. Durch den zweiten dynamischen Prozeß (Schema 1) wird zeitlich gemittelt C_s -Symmetrie vorgetäuscht; es findet also eine Enantiomerisierung statt.



Schema 1. L: P(OCH₃)₃.

Hierbei kommt es zu einer Änderung der Stellung des Diengerüsts zu den drei übrigen Liganden sowie zu einer 1,5-sigmatropen H-Verschiebung im 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien-Liganden. Da die Energiebarriere mit $\Delta G_{300}^{\ddagger} = 68.1 \pm 0.1$ kJ/mol im Vergleich zu der freier konjugierter Diene^[5] viel niedriger liegt, ist eine Beteiligung von Chrom an der 1,5-H-Verschiebung wahrscheinlich. Die ¹H-NMR-spektroskopischen Befunde sind mit einer Spezies **3'** als kurzlebiger Zwischenstufe erklärbar. Ob der P(OCH₃)₃- und die beiden CO-Liganden synchron mit der 1,5-H-Verschiebung einen def-efd-Platzwechsel erleiden oder ob die drei faciaalen Liganden rascher gegen den Molekülrest gedreht werden, ist anhand der experimentellen Daten nicht zu entscheiden.

Komplex **3** zeigt, daß für die Entstehung von Organoobergangsmetall-Komplexen mit C–H-Metall-Brücke die sterischen Erfordernisse des Organoliganden offenbar ausschlaggebend sind. Die terminale Methylgruppe des 2,4-

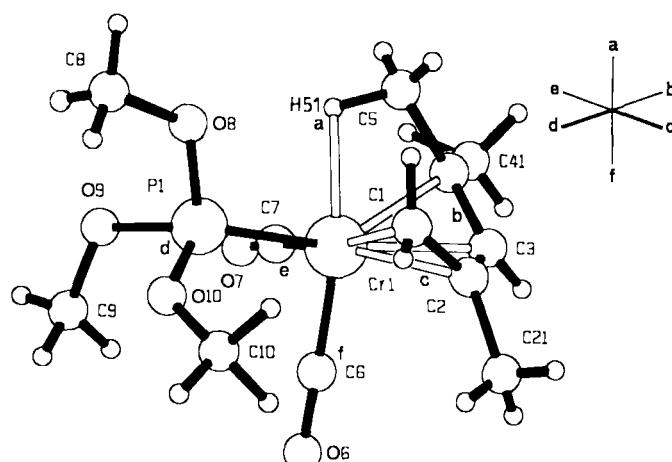


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. P2₁/n, $a = 822.2(2)$, $b = 1183.9(3)$, $c = 1611.9(3)$ pm, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 99.31(2)$, $\gamma = 90.0^\circ$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.41$ g cm⁻³, CAD4 (Enraf-Nonius) ω -Scan ($2\theta \leq 55^\circ$), Mo-K α , 2658 unabhängige, 3228 gemessene Reflexe, $R = 0.054$, $R_w = 0.043$. Die Lage der Wasserstoffatome an C10 wurde berechnet; alle übrigen Protonen wurden röntgenographisch gefunden und frei verfeinert. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Cr–C1 224.6(4), Cr–C2 219.9(4), Cr–C3 216.0(4), Cr–C4 214.0(4), Cr–C5 239.9(4), Cr–H51 194(3), Cr–P 225.3(1), Cr–C6 179.3(4), Cr–C7 182.4(4), C1–C2 138.7(5), C2–C3 141.4(5), C3–C4 137.3(6), C4–C5 148.8(5); P–Cr–H51 80.3(8), C6–Cr–H51 169.9(9), C7–Cr–H51 91.8(9), P–Cr–C6 91.9(1), P–Cr–C7 92.1(1), C6–Cr–C7 82.0(2), Cr–H51–C5 101.1. C1 bis C4 spannen eine Ebene auf (± 2.2 pm), aus der C5 zu Cr hin ($+29.8$ pm), C21 und C41 von Cr weg (-30.2 , -12.8 pm) ausgenkt sind. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51353, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dimethyl-1,3-pentadien-Liganden in 3 verdrängt in a-Position einen CO-Liganden und baut den Elektronenmangel am Chrom durch die C—H—Cr-Bindung ab. Obwohl diese Bindung zum Metall leicht gelöst werden kann, werden die C—H-Bindungen der 5-Methylgruppe stark aktiviert, so daß eine leichte 1,5-H-Verschiebung, vermutlich über Chrom, ablaufen kann.

Eingegangen am 1. Februar,
in veränderter Fassung am 26. März 1985 [Z 1152]

- [1] Übersicht: M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 395. Die Autoren schlagen für Verbindungen mit C-H-Metallbrücken als charakterisierende Bezeichnung „agostic“ vor. Da C-H-M-Brücken mit B-H-B- oder M-H-M-Brücken vergleichbar sind, sehen wir von einer Übernahme dieser Bezeichnung ab.

[2] M. Kotzian, C. G. Kreiter, G. Michael, S. Özkar, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3637.

[3] **Arbeitsvorschrift:** 500 mL einer *n*-Pentan-Lösung von 500 mg (1.58 mmol) 1 und 1.5 mL 2 wird bei 203 K 1 h mit einer UV-Lampe (TQ 150, Original Hanau Heraeus Quarzlampen GmbH) bestrahlt. Dabei wird ein kräftiger Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet, um das photochemisch freigesetzte Kohlenmonoxid auszutreiben. Die dunkelrote Reaktionsmischung wird über Filterflocken filtriert, mit 50 mL Ether versetzt und bei 253 K zur Trockne gebracht. Man nimmt mit 5 mL Pentan-Ether (1:3) auf und chromatographiert bei 230 K an Silicagel mit Pentan-Ether (3:1). Zuerst wird nicht umgesetztes 1 und dann 3 eluiert. Die rote, 3 enthaltende Lösung wird zur Trockne gebracht, in Pentan-Ether (4:1) aufgenommen und von 252 K langsam auf 193 K abgekühlt. Die abgeschiedenen tiefroten Kristalle werden mehrfach mit je 1 mL Pentan bei 193 K gewaschen und im Hochvakuum getrocknet (188 mg, 36%).

[4] S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6905.

[5] W. R. Roth, *Chimia (Zürich)* 20 (1966) 229.

Ein Zwischenprodukt einer Nickel-katalysierten [4]-Radialenssynthese und seine Folgeprodukte

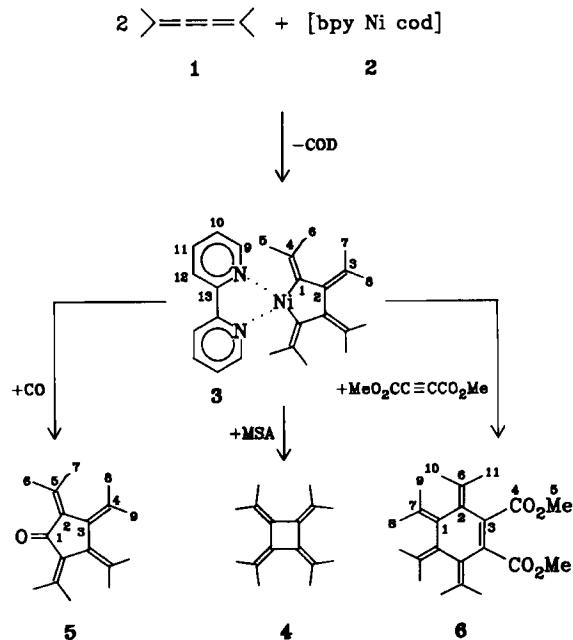
*Von Ludwig Stehling und Günther Wilke**
Professor Dietrich Schulte-Frohlinde
zum 60. Geburtstag gewidmet

1,2,3-Butatriene lassen sich mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CO})_2]$ katalytisch zu [4]-Radialenen cyclodimerisieren^[1] oder zu [6]-Radialenen cyclotrimerisieren^[1, 2]. Bei der Cyclotrimerisation von Butadien am „nackten“ Nickel gelang es erstmals, ein Zwischenprodukt einer katalytischen Cyclooligomerisation abzufangen^[3]. Zahlreiche weitere Zwischenprodukte ähnlicher Katalysen, allgemein Metallacyclen^[4], ließen sich isolieren. Metallacyclopentane entstehen aus 2,2'-Bipyridyl-1,5-cyclooctadiennickel(0) **2** und 3,3-Dimethylcyclopropen^[5] oder Methylencyclopropan^[6]; die Struktur des ersten Metallacyclus wurde röntgenographisch ermittelt^[5].

2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien **1** reagiert mit **2** in Tetrahydrofuran (THF) bei 5°C glatt unter Verdrängung von 1,5-Cyclooctadien (COD) zum Nickelacyclopentan **3**, das in über 80% Ausbeute in kristalliner Form isoliert werden kann. Die Struktur von **3** ist durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[7] gesichert^[8].

3 entsteht durch oxidative Addition zweier Trienmoleküle an Nickel(0) und gleichzeitige CC-Verknüpfung. Unter dem Einfluß von Maleinsäureanhydrid (MSA) tritt eine reduktive Eliminierung ein, wobei sich das [4]-Radikale 4 bildet^[9]. Die Ni-C- σ -Bindungen in 3 sind Einschiebungsreaktionen gefolgt von reduktiven Eliminierungen zugänglich. So entsteht aus 3 und CO neben 2,2'-Bipyridylcar-

bonylnickel das Cyclopentanonderivat **5**, dessen Struktur durch IR/Raman-, NMR- und Massenspektren gesichert ist^[10]. Mit Acetylendicarbonsäuredimethylester erhält man aus **3** durch Einschiebung und reduktive Eliminierung das Cyclohexenderivat **6**, das ebenfalls eindeutig charakterisiert wurde^[11].



Bei der eingangs erwähnten katalytischen Cyclooligomerisation^[1] von 2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien 1 entsteht **4** nur zu 11% neben 38% Cyclotrimeren^[2]. Die hier beschriebene Umsetzung liefert **4** dagegen in Ausbeuten von über 90%, ohne daß eine aufwendige Trennung von Nebenprodukten notwendig ist.

Eingegangen am 28. Dezember 1984,
ergänzt am 28. März 1985 [Z 1123]

- [1] a) L. Hagelee, R. West, J. Calabrese, J. Normant, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4888; b) B. Hagenbruch, K. Hesse, S. Hünig, K. Klug, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 256.

[2] M. Iyoda, S. Tanaka, M. Nose, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1058.

[3] G. Wilke, M. Kröner, B. Bogdanović, *Angew. Chem.* **73** (1961) 755.

[4] G. Wilke, *Pure Appl. Chem.* **50** (1978) 677.

[5] P. Binger, M. J. Doyle, J. McMeeking, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **135** (1977) 405.

[6] P. Binger, *Angew. Chem.* **84** (1972) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 309.

[7] C. Krüger, Y.-H. Tsay, unveröffentlicht. Zelldaten: $a = 9.602(1)$, $b = 25.239(3)$, $c = 20.127(2)$ Å, $\beta = 97.34(1)$ °, $Z = 8$ bei $\rho = 1.18$ g cm $^{-3}$; 9880 Reflexe, davon 3834 unbeobachtet ($I < 2\sigma(I)$); $R = 0.039$, $R_w = 0.047$. Verzerrt-planare Koordination am Nickel (Interplanarwinkel Ni—Ni—N/C—Ni—C: 33°), mittlere Abstände Ni—N 1.952(3), Ni—C 1.926(5) Å; N—Ni—N 82.1, C—Ni—N 84.7°.

[8] 3: 15.65 g (48.44 mmol) 2 werden unter Argon in 350 mL THF gelöst, mit 10.48 g (96.88 mmol) 1 in 150 mL THF versetzt und ca. 12 h bei 5°C gerührt. Das THF wird bis auf 40 mL abgezogen, der Rückstand in 200 mL Pentan aufgenommen, auf -78°C gekühlt, kalt über eine Fritte abgesaugt und getrocknet. Ausbeute: 17.4 g (40.35 mmol), 83.3%. $^{13}\text{C-NMR}$ (D_6THF , TMS, 75.5 MHz): $\delta = 151.17$, 150.52 (s, C-1, C-2); 108.32 (s, C-3); 121.69 (s, C-4); 26.47 (q, C-5); 23.12, 22.40, 22.08 (q, C-6, C-7, C-8); 152.33 (d, C-9); 127.20, 121.84 (d, C-10, C-12); 135.92 (d, C-11); 153.74 (s, C-13); MS: m/z 430 (M^+ , Zers.).

[9] 4: 2.11 g (4.89 mmol) 3 werden unter Argon in 40 mL THF vorgelegt und mit 0.96 g (9.78 mmol) festem Maleinsäureanhydrid versetzt. Man läßt ca. 12 h reagieren, zieht das THF ab, nimmt den Rückstand in Pentan auf, saugt über eine Fritte ab und engt das Filtrat bis zur Trockne ein. Rohausbeute: 0.9 g (4.62 mmol), 94%. Nach Sublimation im Hochvakuum (60–80°C): 0.75 g (3.47 mmol), 78.8% Reinprodukt. $^1\text{H-NMR}$ (D_6Toluol): $\delta = 1.83$ (2) (CDCl_3): $\delta = 1.80$; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 138.3$, 115.5, 23.8 (2): $\delta = 138.3$, 115.5, 23.8); MS: m/z 216 (M^+); UV

[*] Prof. Dr. G. Wilke, L. Stehling

Prof. Dr. G. Wilke, E. Steinberg
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr