

kopplungskonstante J von $-14(2) \text{ cm}^{-1}$ an^[11], die ausgezeichnet mit dem für Desoxyhämerythrin abgeleiteten Wert übereinstimmt^[6]. 1 ist somit ein sehr gutes Modell für die Bindungsverhältnisse der Fe^{II}-Zentren in Desoxyhämerythrin und bestätigt den Strukturvorschlag von Solomon et al.^[6].

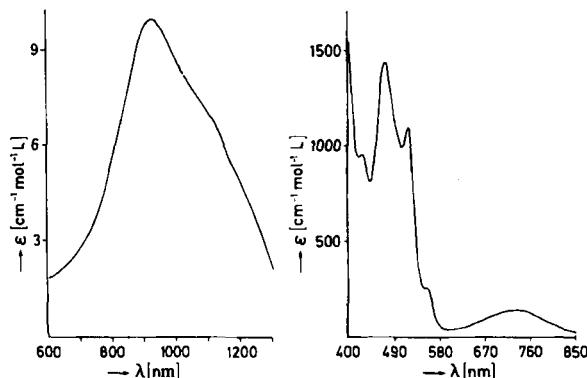


Abb. 2. Links: Elektronenspektrum von 1 in Methanol bei 293 K; rechts: Elektronenspektrum von 2 in Methanol bei 293 K (eine weitere Absorption wurde bei 1031 nm ($\epsilon = 7 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$) beobachtet).

Luftoxidation von 1 ergibt das bereits früher auf anderem Weg erhaltene $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$ 2^[9]. Die beiden Fe^{III}-Zentren sind über eine μ_2 -Oxobrücke sowie zwei Acetatobücken verknüpft (Abb. 3). Fe–N- und Fe–O-Bindungslängen entsprechen denen anderer Modellverbindungen für die Dieisen(III)-Zentren in Metazidohämerythrin^[3]. Das Elektronenspektrum von 2 in Methanol (Abb. 2 rechts) gleicht dem von Metazidohämerythrin. Aus magnetischen Suszeptibilitäten für 2 (100–298 K) wurde ein J -Wert von -115 cm^{-1} ermittelt, der dem Wert von -134 cm^{-1} für Metazidohämerythrin sehr ähnlich ist und starke antiferromagnetische Kopplung anzeigt.

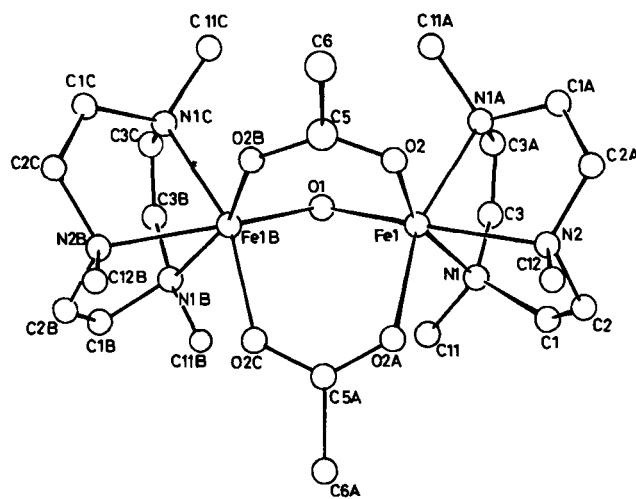


Abb. 3. Struktur des Kations $[\text{L}_2\text{Fe}_2^{III}(\text{O})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]^{2+}$ im Kristall von 2. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Fe-O1 180.0(3), Fe-O2 203.4(3), Fe-N1 219.8(4), Fe-N2 226.8(6), C5-O2 124.6(4), C5-C6 146(1), Fe-Fe1B 312(1), O1-Fe-O2 97.2(2), O1-Fe-O2A 97.2(3), O2-Fe-O2A 96.5(2), Fe-O1-Fe1B 119.7(1).

Eingegangen am 3. Juni,
in veränderter Fassung am 10. Juli 1985 [Z 1327]

[1] a) R. E. Stenkamp, L. C. Sieker, L. H. Jensen, J. Sanders-Loehr, *Nature (London)* 291 (1981) 263; b) W. T. Elam, E. A. Stern, J. D. McCallum, J. Sanders-Loehr, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6369; c) R. E. Stenkamp,

L. C. Sieker, L. H. Jensen, *Acta Crystallogr. B* 39 (1983) 697; *J. Inorg. Biochem.* 19 (1983) 247; *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 617.

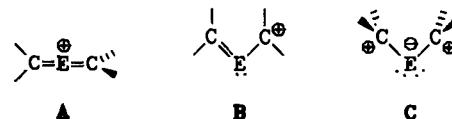
- [2] J. W. Dawson, H. B. Gray, H. E. Hoenig, G. R. Rossman, J. M. Schredel, R. H. Wang, *Biochemistry* 11 (1972) 461.
- [3] a) W. H. Armstrong, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4837; b) K. Wieghardt, K. Pohl, W. Gebert, *Angew. Chem.* 95 (1983) 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 727; c) W. H. Armstrong, A. Spool, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3653; d) A. Spool, I. D. Williams, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* .. im Druck.
- [4] R. H. Holm, J. A. Ibers, *Science* 209 (1980) 223.
- [5] J. Sanders-Loehr, T. M. Loehr, A. G. Mauk, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6992.
- [6] R. C. Reen, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 8323.
- [7] Arbeitsvorschrift: 1: Alle Operationen wurden unter Argon durchgeführt. Zu einer Lösung von 0.51 g (3 mmol) N,N',N' '-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon (L) [10] in 40 mL wasserfreiem Methanol werden unter Rühren 0.36 g (1 mmol) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Nach 2.5 h Rühren bei Raumtemperatur werden 0.2 g (2.4 mmol) wasserfreies Natriumacetat zugegeben, und es wird weitere 30 min gerührt. Nach Zugabe von 0.4 g $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Reduzierung des Reaktionsvolumens auf 15 mL fallen 150 mg grün-gelbe Kristalle von aus, die abfiltriert und in einer Argonatmosphäre getrocknet werden. – 2: Wird durch obige Reaktionslösung Luft geleitet, so ändert sich die Farbe von grün-gelb nach rotbraun, und nach 48 h an der Luft fallen 470 mg rotbraune, dichroistische Kristalle von 2 aus.
- [8] Röntgen-Strukturanalysen von 1 und 2 (Angaben zu 2 in Klammern): $P4_32_1$ (Amam); $a = 1092(1)$ (1307.8(2)), $b = 1092(1)$ (1773.2(3)), $c = 2785(3)$ (1529.0(3)) pm; $Z = 4(4)$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.416$ (1.513) g cm^{-3} ; $R = 0.082$ (0.079) für 1264 (2880) unabhängige Reflexe ($I > 1.5\sigma(I)$); Mo $K\alpha$ -Strahlung; AED-Siemens-II-Diffraktometer. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51466, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] K. Wieghardt, K. Pohl, D. Ventur, *Angew. Chem.* 97 (1985) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 392.
- [10] K. Wieghardt, P. Chaudhuri, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3086.
- [11] Auch die Protonierung der Oxobrücke in $[\text{L}'\text{Fe}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2\text{FeL}]^+$ führt zu einer starken Erniedrigung der antiferromagnetischen Kopplung der Fe^{III}-Zentren: W. H. Armstrong, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4632.
- [12] R. E. Stenkamp, L. C. Sieker, L. H. Jensen, J. D. McCallum, J. Sanders-Loehr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 82 (1985) 713.

Wie ist Phosphor in 2-Phospha- und 2-„Phosponiaallyl“-Kationen gebunden?**

Von Roberta O. Day, Angela Willhalm, Joan M. Holmes, Robert R. Holmes* und Alfred Schmidpeter*

Professor Karl Dimroth zum 75. Geburtstag gewidmet

2-Phosphaallyl-Kationen^[1,2] sind als Bausteine bei der Synthese von Phospha-Heterocyclen^[2] von praktischem und als Modellsysteme mit Phosphor im Zentrum einer Konjugationskette von theoretischem Interesse^[3]. Die drei denkbaren Bindungssituationen A, B und C (E=P) sind strukturell unterscheidbar.



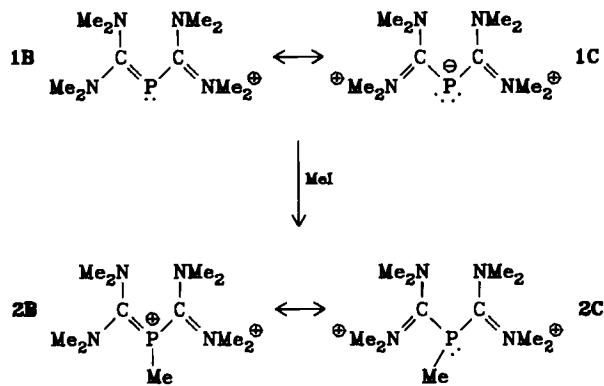
[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. A. Willhalm
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Prof. Dr. R. R. Holmes, Dr. R. O. Day, J. M. Holmes
Department of Chemistry, University of Massachusetts
Amherst, MA 01003 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie (A. S.) und von NSF (CHE 8205411) und NIH (GM 21466, R. R. H.) unterstützt.

Mit $E = N$ überdecken die Ionen^[4] je nach der Art der C-Substituenten den Bereich zwischen A (2-Azaallenium-Ionen) und B (2-Azaallyl-Kationen). Mit $E = P$ ist die lineare Anordnung A weit weniger wahrscheinlich; am zweifach koordinierten Phosphor wird immer eine gewinkelte Anordnung (um 100° , fast immer unterhalb des Tetraederwinkels) gefunden. Gegen eine Beschreibung nach C (die einen Winkel dieser Größe erwarten ließe) spricht das chemische Verhalten der 2-Phosphaallyl-Kationen und insbesondere die starke Varianz der $\delta^{(31)P}$ -Werte mit den C-Substituenten^[2], die bei einer fehlenden π -Beziehung zwischen Phosphid-Zentrum und Carbenio-Liganden unverständlich wäre.

Auch die Elektrophilie des Phosphors wird von den C-Substituenten bestimmt. So lässt sich nur das Kation 1 mit vier Aminogruppen mit Methyliodid zum Dikation 2 methylieren. Dieses sollte, wenn es sich von B herleitet, ein planares Zentrum wie die homologen Biguanid-Dikationen^[5] und die isoelektronischen Tetraaminoallyl-Kationen^[6] aufweisen, oder aber ein pyramidales, wenn es sich von C herleitet. Röntgen-Strukturuntersuchungen an Kristallen des Perchlorats von 1^[7] und des Diiodids von 2^[8] ermöglichen nun einen Vergleich von 1 und 2 und ihren Analoga.



Die Molekülstruktur von **1** (Abb. 1 oben) zeigt den üblichen kleinen Winkel am Phosphor sowie PC-Bindungslängen, die mit der Bindungsordnung 1.5 entsprechend **B** in Einklang stehen. Die für **B** optimale Coplanarität wird allerdings nicht ganz erreicht. Wie im Allylkation **1**, CH statt $P^{[6]}$, sind die Dimethylaminogruppen wegen ihrer sterischen Wechselwirkung etwas aus der zentralen Ebene herausgedreht und die inneren Winkel am Kohlenstoff sehr viel weiter als die äußeren. Auch die CN-Bindungslängen stimmen mit den dort gefundenen (Mittelwert 135 pm) überein.

Die in **1** angenäherte C_2 -Symmetrie geht bei der Methylierung zu **2** (Abb. 1 unten) verloren. Der Phosphor ist in **2** mit einem etwas aufgeweiteten CPC-Winkel ziemlich genau trigonal-pyramidal umgeben, und die Ebenen der beiden $C(NMe_2)_2$ -Gruppen sind um 69° gegeneinander verdreht. Die PC-Bindungen erreichen Einfachbindungslängen; die CN-Bindungen werden deutlich kürzer^[9].

Die Methylierung wird demnach gut als Übergang **1B** \rightarrow **2C** beschrieben: In **1** mit zweifach koordiniertem Phosphor liegt noch ein konjugiertes Allylsystem vor, wobei der Phosphor allerdings für π - und (angesichts des kleinen Bindungswinkels) offenbar auch für σ -Bindungen im wesentlichen seine p-Orbitale verwendet. Das freie (s-)Elektronenpaar ist dementsprechend nicht ohne erheblichen Promotionsaufwand für ein Elektrophil verfügbar, und es bleibt bei der Methylierung als solches erhalten und

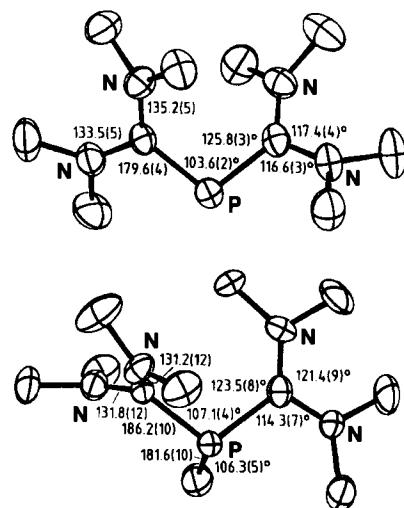


Abb. 1. ORTEP-Zeichnungen der Struktur von **1** (oben) und **2** (unten) im Kristall von **1** ClO_4 bzw. **2** I_2 . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome weggelassen. Bindungslängen [pm] und -winkel (gegebenenfalls Mittelwerte).

stereochemisch wirksam. Das π -Elektronenpaar geht (zumindest im Endergebnis^[10]) in die Bindung der Methylgruppe ein. Das Dikation **2** ist damit kein konjugiertes Allylsystem mehr, sondern ein mit zwei unabhängigen Amidiniumgruppen substituiertes Phosphan. Die konjugierte Form **2B** würde eine planare Koordination des Phosphors erfordern, die dafür nötige Energie wird jedoch durch die Resonanz nicht aufgebracht. Im Gegensatz dazu haben bei den isoelektronischen Tetraamino-Kationen und -Dikationen mit CR bzw. NR statt PMe gerade die Allylbindungen die höchsten Rotationsschwellen^[5, 11].

Eingegangen am 22. April,
in veränderter Fassung am 7. Juni 1985 [Z 1274]

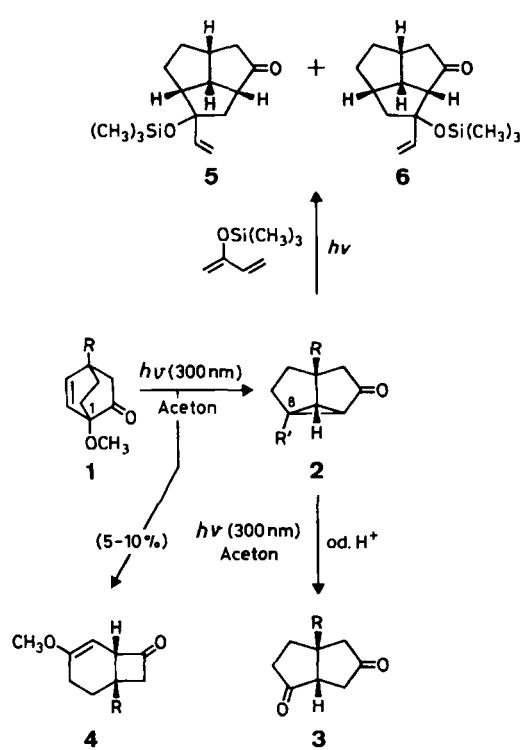
- [1] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, A. Willhalm, *Angew. Chem.* 95 (1983) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 545; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 710.
- [2] A. Schmidpeter, A. Willhalm, *Angew. Chem.* 96 (1984) 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 903.
- [3] Heterocyclische Phosphaallyl-Kationen waren mit die ersten Beispiele für die Zweifachkoordination des Phosphors: K. Dimroth, *Top. Curr. Chem.* 38 (1973) 1.
- [4] E.-U. Würthwein, R. Kupfer, P. H. M. Budzelaar, C. Strobel, H. P. Beck, *Angew. Chem.* 97 (1985) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 340, zit. Lit.
- [5] V. J. Bauer, W. Fulmor, G. O. Morton, S. R. Safir, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6845.
- [6] E. Oeser, *Chem. Ber.* 107 (1974) 627; H.-U. Wagner, *ibid.* 107 (1974) 634.
- [7] Beim Zusammengießen konzentrierter Ethanollösungen von **1** Cl [1] und NH_3ClO_4 kristallisiert **1** ClO_4 zunächst in zartgelben Nadeln, dann in Plättchen; $F_p = 168\text{--}169^\circ C$. P_{2}/n (andere Aufstellung von P_{2}/c), $a = 680.6(1)$, $b = 1288.7(3)$, $c = 1925.6(3)$ pm, $\beta = 97.99(2)^\circ$, $Z = 4$. Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer; $MoK\alpha$ (Graphitmonochromator) für $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; 2045 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$; $R = 0.061$, $R_w = 0.075$ [8].
- [8] Aus einer etwa 0.2 M Lösung von **1** Cl [1] in Acetonitril und der doppelt molaren Menge Methyliodid fällt innerhalb einiger Tage **2** I_2 als blaßgelber Niederschlag aus; fast farblose Kristalle aus Acetonitril, Ausbeute 80%, $F_p = 207\text{--}209^\circ C$, $\delta^{(31)P}(\text{CH}_3\text{CN}) = -17.4$. P_{2}/n (andere Aufstellung von P_{2}/c), $a = 801.2(2)$, $b = 1216.4(3)$, $c = 1915.7(3)$ pm, $\beta = 92.31(1)^\circ$, $Z = 4$; Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, $MoK\alpha$ (Graphitmonochromator) für $2^\circ \leq 2\theta \leq 43^\circ$; 1784 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$; $R = 0.035$, $R_w = 0.056$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51519, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [9] Gleichsinnige, wenn auch weniger ausgeprägte Änderungen der Bindungslängen beobachtet man auch beim Übergang vom mono- zum di-protonierten Biguanid: A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 989.
[10] Wie Berechnungen (J. Kroner, A. Schmidpeter, unveröffentlicht) zeigen, beschreibt das wahrscheinlich aber auch den Reaktionsverlauf.
[11] R. Gompper, C. S. Schneider, unveröffentlicht; C. S. Schneider, *Dissertation*, Universität München 1977.

Photochemie von 1-Methoxybicyclo[2.2.2]octenen; photolytische Cyclopropanbspaltung der primär gebildeten Tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octan-3-one**

Von Martin Demuth*, Bernhard Wietfeld, Bipin Pandey und Kurt Schaffner

Die 1-Methoxybicyclo[2.2.2]octenone **1a-c** liefern in einer tripletsensibilisierten Photoreaktion die Bicyclo[3.3.0]octandione **3a-c** (Schema 1; für **1a** → **3a** siehe^[11]). Diquinane wie **3** sind wertvolle Synthesebausteine^[2,3] und mit modifizierten Derivativen könnten Naturstoffe wie Pentalenolacton synthetisiert werden^[4,5]. Wir untersuchten diese Reaktion, um ihren Mechanismus zu klären und die Reaktionsbedingungen zu optimieren. Dabei beschränkten wir uns auf die angulär substituierten Analoga **1b**, **c**^[6], die leicht in ca. 30% Ausbeute aus *p*-Methoxyphenylessigsäure bzw. *p*-Methoxybenzylcyanid erhältlich sind^[2,5].



- a R = H, R' = OCH₃
b R = CH₂CH₂OCH₃, R' = OCH₃
c R = CH₂CH(OCH₃)₂, R' = OCH₃
d R = R' = H

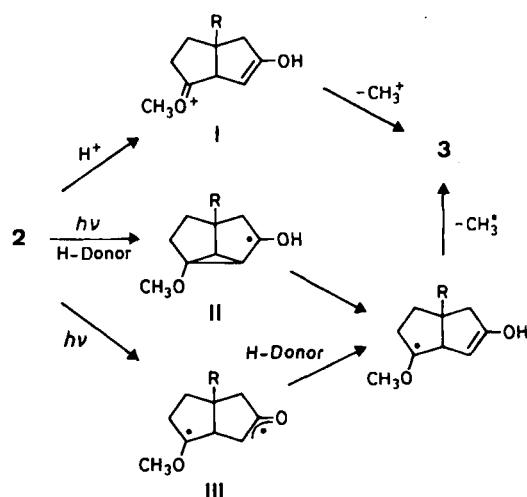
Schema 1. Photochemische Umwandlung der 1-Methoxybicyclo[2.2.2]octene **1a-c** und der Tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octanone **2a-d** sowie photochemische Addition von Trimethylsiloxybutadien an **2d** (alle chiralen Verbindungen racemisch).

[*] Dr. M. Demuth, Dr. B. Wietfeld, Dr. B. Pandey,
Prof. Dr. K. Schaffner
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34-36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] B. P. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Belichtungen ($\lambda = 300$ nm) von Argon-gesättigten 1proz. Lösungen von **1b** und **1c** in einem Gemisch aus Aceton und Isopropylalkohol (2:1) bei Raumtemperatur ergaben **3b** bzw. **3c** in $\geq 75\%$ Ausbeuten^[6] (Quantenausbeute der Produktbildung: $\Phi_{3b} = \Phi_{3c} = 0.03^{[7]}$). Nebenprodukte waren die Cyclobutanonverbindungen **4b** bzw. **4c** (5–10%)^[6,8].

Rogers et al. haben postuliert^[11], daß die Umwandlung **1a** → **3a** via Oxa-di- π -methan-Umlagerung zu **2a**^[8] und anschließende photolytische Spaltung von dessen Dreiring verläuft^[11,12] (Schema 2, Zwischenstufe III); die Reaktionssequenz würde von einer H-Addition und Abspaltung von CH₃ abgeschlossen. Wir fanden nun, daß bei Belichtung von **1b** in reinem Aceton in geringer Ausbeute (ca. 5%) **2b** entsteht. **2b** wird auch in Benzol in Gegenwart von Acetophenon gebildet, nicht aber in Gegenwart von Bicyclo[2.2.2]octen-2-yl-phenylketon, das zwar eine ähnliche Triplettenergie hat (Phosphoreszenz im Gemisch aus Ether-Isopentan und Ethanol bei 77 K^[13]: $E_T(O-O) = 73.3$ kcal/mol), doch sind die H-Atome weniger leicht abstrahierbar. Während **2b** in Aceton im Dunkeln stabil ist, entsteht bei Zugabe von Methanol, Isopropylalkohol oder *p*-Toluolsulfinsäure **3b** (Schema 2: **2** → **I** → **3**). Diese Umwandlung erfolgt auch in Abwesenheit von H⁺-Donoren bei Belichtung von **2b** in Aceton. Damit steht fest, daß **2b** Zwischenprodukt der Umsetzung von **1b** zu **3b** ist.



Schema 2. Protonolyse und Photolyse von **2**. H-Donoren: Acetophenon, Aceton etc.

Der lichtinduzierte Schritt **2b** → **3b** ist in Aceton ca. 1.7mal schneller als in [D₆]Aceton. Bei beiden Experimenten konnten in der Gasphase durch GC-MS C₂H₆ (ca. 80%) und CH₄, aber weder CH₃OH noch C₂H₄ nachgewiesen werden. Der H/D-Isotopeneffekt zeigt, daß eine H-Abstraktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Bildung von Ethan deutet auf die homolytische Spaltung der 8-Methoxygruppe hin. Das Fehlen von Methanol und Ethen schließt eine heterolytische Spaltung und Carbeneliminierungen aus. Als Primärsschritte der Umwandlung von **2** nach **3** kommen damit zwei Möglichkeiten in Betracht: Eine H-Abstraktion durch die Carbonylgruppe (**2** → **II**) oder die regioselektive β-Spaltung des Cyclopropylketons nach $\pi^* \leftarrow n$ -Anregung^[11] (**2** → **III**). Bei **II** sollte die Ringöffnung gegenüber einer H-Abstraktion aus Isopropylalkohol bevorzugt sein. Entsprechendes fand man sogar bei weniger gespannten Hydroxycyclopropylcarbinyl-Radikalen^[14].