

gab nach Destillation die beiden racemischen Diastereomere von **6c** im  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch abgeschätzten Verhältnis 7:3. Bei der Umsetzung von **2b** mit  $\text{Me}_2\text{CuMgBr}\cdot(\text{LiI})$  brachte der Wechsel des Lösungsmittels (THF anstelle von Ether) eine entscheidende Steigerung der Ausbeute.

Insgesamt zeigt das kreuzkonjugierte System **2b** als Michael-Acceptor durchaus das erwartete Verhalten und kann trotz der geringen Stabilität vorteilhaft zum Aufbau höherer Aminosäure-Derivate verwendet werden. **2b** entspricht somit einem reaktiven  $\alpha^3$ -Synthon in der Aminosäuresynthese.

Eingegangen am 22. August,  
veränderte Fassung am 25. Oktober 1985 [Z 1438/1439]

- [1] G. Wulff, H. Böhneke, *Angew. Chem.* 96 (1984) 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 380.
- [2] Siehe z. B.: H. G. Floss, J. C. Vederas in C. Tamm (Hrsg.): *New Comprehensive Biochemistry. Vol. 3: Stereochemistry*, Elsevier, Amsterdam 1982, S. 161.
- [3] Siehe auch z. B.: W. Weiner, J. Winkler, S. C. Zimmerman, A. W. Czarnik, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4093.
- [4] Die Strukturen von **3** und **4** wurden spektroskopisch (IR, MS,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR) sowie durch Elementaranalyse gesichert. Eine Festlegung der relativen Konfiguration an C4 von **4** ist anhand der spektroskopischen Daten nicht möglich. Modellbetrachtungen legen nahe, daß der *p*-Biphenylrest *exo*-positioniert ist. Die daraus für C4 relativ zu C5 resultierende Konfiguration wurde dann auch für das entsprechende Atom in **3**, nämlich C6, zugrunde gelegt.
- [5] Der Anteil an **5** in der Reaktionslösung war für einen direkten spektroskopischen Nachweis zu gering.
- [6] Michael-Additionen zur CC-Verknüpfung wurden bisher an den weniger reaktiven *N*-Acyl-Derivaten von offenkettigen Dehydroalaninen vorgenommen. Dabei wurden lediglich CH-acide Verbindungen addiert. Bei der kürzlich beschriebenen Addition von Cupraten erhielt man ein Gemisch von **7–9**, wobei das Michael-Additionsprodukt in ungeradem Maße entstand: J. A. Bajgrowicz, A. El Hallaoui, R. Jacquier, C. Pigiere, P. Viallefond, *Tetrahedron* 41 (1985) 1833.
- R– $\text{CH}_2\text{–CH}(\text{NH}_2\text{Bz})\text{–COR}$  **7**, R– $\text{CH}_2\text{–CH}(\text{NH}_2\text{Bz})\text{–COOCH}_3$  **8**  
R– $\text{CH}_2\text{–C}(\text{COCH}_3)\text{–}(\text{NH}_2\text{Bz})\text{–CH}_2\text{–CH}(\text{NH}_2\text{Bz})\text{–COOCH}_3$  **9**
- [7] Die Produkte **6a–6e** wurden durch Massen-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum identifiziert. Für alle neuen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten; die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetzten *N*-Benzyliden-serinmethylester.
- [8] T. L. Ho, *Tetrahedron* 41 (1985) 1.
- [9] Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einer etherischen Lösung von 20 mmol  $\text{R}_2\text{CuLi}$  [C. R. Johnson, C. A. Dutra, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7777] wurde eine imidazolofreie Lösung von 4 mmol **2b** [1] innerhalb von 10 min bei  $-15^\circ\text{C}$  getropft. Nach 1–5 h Reaktionszeit (siehe Tabelle 1), Hydrolyse (gesättigte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung) und Aufarbeitung wurden die Produkte im Ölumpenvakuum am Kugelrohr destilliert.
- [10] Ein Angriff am  $\beta$ -Kohlenstoff von **2b** führt zu einem stabilisierten Diheteropentadienyl-Anion, ein Angriff an der C=N-Bindung zu einem energetisch weniger begünstigten 1-Azaallyl-Anion.
- [11] B. H. Lipshutz, R. S. Wilhelm, J. A. Kozlowski, *Tetrahedron* 40 (1984) 5005.

### *cyclo-C<sub>3</sub>I<sub>4</sub> – die erste salzartige Halogenkohlenstoff-Verbindung\*\**

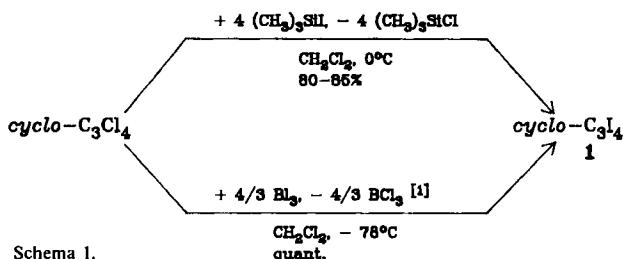
Von Robert Weiss\*, Georg-E. Miess, Alfons Haller und Werner Reinhardt

Die als energiereiche Synthesebausteine bedeutsamen Perhalogen-cyclopropene *cyclo-C<sub>3</sub>X<sub>4</sub>* ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) sind flüchtige, thermisch relativ stabile, kovalente Verbindungen

[\*] Prof. Dr. R. Weiß, Dipl.-Chem. G.-E. Miess, cand. chem. A. Haller, Dipl.-Chem. W. Reinhardt  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

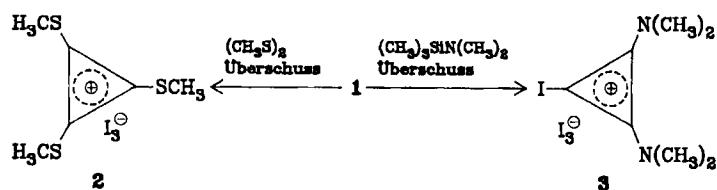
[\*\*] Iodcarbeniumionen, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. G.-E. M. dankt der Konrad-Adenauer-Stiftung für ein Stipendium. – 2. Mitteilung: [3].

gen<sup>[1]</sup>. Bei Arbeiten über Iodcarbenium-Ionen<sup>[2,3]</sup> haben wir das noch fehlende Glied dieser Substanzfamilie, *cyclo-C<sub>3</sub>I<sub>4</sub>* **1**, synthetisiert; **1** unterscheidet sich in Struktur und Reaktivität drastisch von seinen leichteren Homologen.



Schema 1.

**1** kann bequem auf zwei Wegen aus *cyclo-C<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>* erhalten werden (Schema 1); es fällt bei diesen Halogen austauschreaktionen analysenrein als gelb-bräunliches Kristallpulver aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aus ( $\text{Fp} > 80^\circ\text{C}$ , *heftige Zersetzungerscheinungen*, siehe unten). Während die Löslichkeit bereits auf eine ionische Struktur hinweist, liefert das IR-Spektrum den Beweis hierfür. Die Bandenarmut des Spektrums deutet auf eine hohe Symmetrie von **1** hin; es wird dominiert von einer intensiven Absorption bei  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Der IR-spektroskopische Vergleich mit bekannten *cyclo-C<sub>3</sub>X<sub>3</sub><sup>0</sup>*-Systemen (X ist ein Ligand, der über ein Element der 6. oder 7. Hauptgruppe gebunden ist) zeigt, daß diese Bande von der charakteristischen E'-Ringdeformationsschwingung des Cyclopropenium-Ions herrührt ( $\text{SCH}_3$  1241<sup>[5]</sup>,  $\text{SeCH}_3$  1220<sup>[5]</sup>,  $\text{TeCH}_3$  1169<sup>[5]</sup>,  $\text{Cl}$  1313<sup>[4]</sup>,  $\text{Br}$  1276  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[14]</sup>). Die Lage dieser Bande spiegelt die erwartete Rotverschiebung beim Übergang vom leichteren zum schwereren Halogen-substituenten wider, die auch in der Reihe der Organochalkogen-substituierten Cyclopropenylumsysteme beobachtet wird. Es findet sich keine Bande im Bereich  $1600\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ , was eine kovalente Cyclopropen- und eine isomere Allenstruktur ausschließt<sup>[6]</sup>.

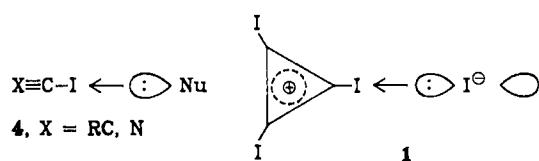


Derivatisierungen von **1** nach erprobtem Muster führen in hohen Ausbeuten zu den bekannten Cyclopropenylumsystemen **2** und **3**<sup>[7]</sup>, was ebenfalls für einen intakten Dreiring in **1** spricht. Aus allen Befunden ergibt sich, daß **1** als Triiodcyclopropenium-iodid,  $\text{C}_3\text{I}_3^0\text{I}^0$ , zu formulieren ist. Es handelt sich demnach bei dieser Verbindung um die erste salzartige Halogenkohlenstoff-Verbindung.

Wird **1** in Gegenwart von einem Äquivalent  $\text{I}_2$  synthetisiert, so entsteht quantitativ ein schwarzvioletter Salz der Zusammensetzung  $\text{C}_3\text{I}_6$ , dessen IR-Spektrum bis herunter zu  $600\text{ cm}^{-1}$  mit dem von **1** identisch ist. Somit muß es sich um *cyclo-C<sub>3</sub>I<sub>3</sub><sup>0</sup>I<sub>3</sub><sup>0</sup>* handeln. Dies ist um so bemerkenswerter, als alle bisher bekannten *cyclo-C<sub>3</sub>X<sub>6</sub>*-Systeme ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) Cyclopropanstruktur haben<sup>[1]</sup>.

Offenbar beansprucht Iod eine Sonderstellung als Ligand innerhalb der Reihe homologer Tetrahalogen-*cyclo-C<sub>3</sub>*-Verbindungen. Folgende strukturellen und elektronischen Aspekte sind für ein Verständnis dieses Phänomens von Bedeutung: Nach neuen Berechnungen<sup>[8]</sup> entspricht die Elektronegativität des über ein 5p-Orbital gebundenen

Iodliganden mit 2.46 der eines  $sp^3$ -gebundenen Kohlenstoffatoms. Dies impliziert für **1** beträchtliche  $+I$ -Donoreigenschaften des Iodliganden, da er an ein  $sp$ -hybridisiertes C-Atom gebunden ist<sup>[9]</sup>. Da die Ring-C-Atome in **1** obendrein positive Partialladungen tragen, dürfte die Positivierung der Iodliganden in *cyclo*- $C_3I_3^{\oplus}$  noch ausgeprägter sein als in elektronisch vergleichbaren Neutralsystemen wie  $I-C\equiv C-I$  und  $I-C\equiv N^{[10]}$ . Von diesen beiden Systemen ist bekannt, daß sie zur Bildung linearer  $n\rightarrow\sigma^*$ -Komplexe des Typs **4** mit  $3z/4e$ -Konfiguration neigen<sup>[11]</sup>. Mit dem Iodid-Gegenion hat *cyclo*- $C_3I_3^{\oplus}$  im Prinzip einen idealen Partner für einen derartigen hypervalenten Kontakt<sup>[2,3]</sup>. Da Kation und Anion im Prinzip trifunktionell sind, besteht darüber hinaus die Möglichkeit, daß die Festkörperstruktur von **1**, ähnlich wie die von  $Cl_5^{\oplus}[12]$ , durch dreidimensionale  $n\rightarrow\sigma^*$ -Assoziation geprägt ist. Diese Stabilisierungsmöglichkeit liefert ein weiteres Argument zugunsten einer ionischen Struktur von **1** und ist im Einklang mit der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung.



Die Iod-Iod-Kontakte sollten unter anderem eine Tendenz zu leichter  $\alpha$ -Eliminierung von  $I_2$  aus **1** zur Folge haben; diese findet in der Tat beim raschen Erhitzen des Salzes *explosionsartig* statt. Neben  $I_2$  entsteht dabei ausschließlich ein homogenes, samtiges, schwarzes Pulver der Zusammensetzung  $C_{13}I$ . Dies belegt, daß **1** – ähnlich wie etwa  $NI_3$  – zum Zerfall in die Elemente neigt. Es bleibt zu prüfen, ob sich **1** – sei es thermisch, photochemisch oder in Gegenwart von Iodacceptoren – bei tiefen Temperaturen in andere  $C_3$ -Derivate umwandeln läßt.

**Warnung:** Beim Hantieren mit *trockenem* **1** bei Raumtemperatur fand mehrfach *explosionsartige Zersetzung* statt, desgleichen beim Versuch, die Substanz in polaren Solventien (z. B.  $CH_3OH, CH_3CN$ ) zu lösen. *Es wird dringend geraten, nicht mehr als 1 mmol des Salzes in einem Ansatz herzustellen und die Substanz ausschließlich  $CH_2Cl_2$ -feucht oder in  $CH_2Cl_2$ -Suspension zu verarbeiten.*

Eingegangen am 23. August 1985 [Z 1441]

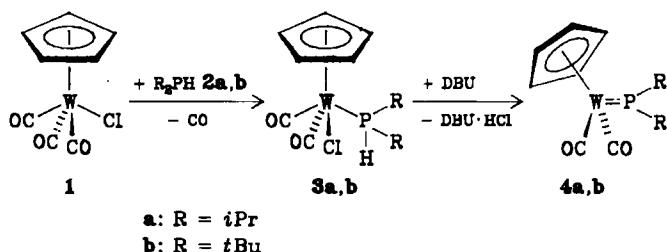
- [1] a) S. W. Tobey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 2481; b) P. B. Sargeant, C. G. Krespan, *ibid.* **91** (1969) 415; c) W. Weber, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **92** (1980) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 138; d) D. Wendisch in Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. IV/3, Thieme, Stuttgart 1971, S. 15 ff.
- [2] R. Weiss, H. Wolf, U. Schubert, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6142.
- [3] A. E. Reed, F. Weinhold, R. Weiss, J. Macheleid, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 2688.
- [4] R. West, A. Sado, S. Tobey, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 2488.
- [5] R. Weiss, C. Schlierf, K. Schloter, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4668.
- [6] IR-Analyse von Tetraiodallen: A. M. Snider, Jr., P. F. Krause, F. A. Miller, *J. Phys. Chem.* **80** (1976) 1262.
- [7] Zur Synthese von Salzen des Typs **2** vgl. [5]. Zur Synthese von Salzen des Typs **3** vgl.: Z. Yoshida, H. Konishi, Y. Miura, H. Ogoshi, *Tetrahedron Lett.* 1977, 4319. Das  $I_9^{\oplus}$ -Ion in **2** und **3** stammt aus  $I_2$ -liefernden, den Substitutionsprozeß am Dreiring begleitenden Redoxprozessen.
- [8] J. Mullay, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5842.
- [9] R. Weiss, K. G. Wagner, C. Priesner, J. Macheleid, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4491, zit. Lit.
- [10] C. Laurence, M. Queignec-Cabanetos, B. Wojtkowiak, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1982, 1605.
- [11] Nach MNDO-Berechnungen (R. Weiss, R. Roth, unveröffentlicht) beträgt die positive Partialladung am Iod in *cyclo*- $C_3I_3^{\oplus}$  0.42, in  $C_2I_2$  0.28, in  $ICN$  0.31.
- [12] J. A. Creighton, K. M. Thomas, *J. Mol. Struct.* **7** (1971) 173.

## Synthese, Struktur und Additionsreaktionen von $[Cp(CO)_2W=PR_2]$ , $R = iPr, tBu$

Von Klaus Jörg, Wolfgang Malisch\*, Wolfgang Reich, Angelika Meyer und Ulrich Schubert

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich konnten wir mit der 1,2-Eliminierung von Chlorwasserstoff bzw. Dimethylamin aus den Komplexen  $[Cp(CO)_2M(H)PR_2X]$  ( $M = Mo, W; X = Cl, Me_2N$ ) eine neuartige Methode zum Aufbau von Phosphor-Metall-Doppelbindungen in den Komplexen des Typs  $[Cp(CO)_2M=PR_2]$  vorstellen<sup>[11]</sup>. Nach der Synthese *P*-Alkoxy- und *P*-Dimethylamino-substituierter Spezies ist uns jetzt die der bisher unbekannten *P*-Alkyl-Derivate gelungen. Diese sind für ein Studium der Doppelbindungsreaktivität von Interesse, die in diesem Fall unbeeinflußt von Heterosubstituenten ist<sup>[1-3]</sup>. Da die entsprechenden Chlorphosphor-metallhydride nicht verfügbar waren, gingen wir von den Chlorokomplexen **3a,b** mit Phosphor-Wasserstoff- und Metall-Chlor-Gruppen aus. **3a,b** sind aus dem Chlorokomplex **1** und den sekundären Phosphanen **2a,b** in siedendem Benzol erhältlich<sup>[5]</sup> und fallen den IR- und NMR-Daten zufolge als reine *cis*-Isomere an (Diestereotopie der Alkylgruppen, Intensitätsverhältnis  $\nu(CO)_s : \nu(CO)_{as} > 1$ )<sup>[6]</sup>. Ihre Dehydrohalogenierung zu den Doppelbindungskomplexen **4a,b** verläuft mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in Methylcyclohexan bei Raumtemperatur glatt und einheitlich. **4a,b** fallen nach Ausfrieren aus Pentan als violette, in Benzol sehr gut lösliche, lufempfindliche Kristallpulver an, die unter Zersetzung schmelzen, wobei unter  $W=P$ -Bindungsspaltung ( $tBu_2P$ )<sub>2</sub> und der Zweikernkomplex  $[Cp(CO)_2W]_2$  entstehen.



Die Zusammensetzung der durch die sperrigen Alkylgruppen kinetisch stabilisierten Komplexe<sup>[7]</sup> ist elementaranalytisch und massenspektrometrisch gesichert. Strukturbeweisend ist die für Phosphor-Metall-Doppelbindungskomplexe mit  $sp^2$ -hybridisiertem Phosphor charakteristisch große Kopplungskonstante  $J(PW)$  von 591 bzw. 552 Hz (**4a** bzw. **4b**) sowie der  $\delta(^3P)$ -Wert von 401 bzw. 373<sup>[5]</sup>. Unterhalb – 50°C sind die beiden *tert*-Butylgruppen in **4b** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch unterscheidbar; die Formel zeigt demnach das in Lösung stabilste Konformer<sup>[8]</sup>. Der  $\Delta G^+$ -Wert für die Rotation um die Metall-Phosphor-

[\*] Prof. Dr. W. Malisch, K. Jörg, W. Reich, Dr. A. Meyer, Prof. Dr. U. Schubert [\*]  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] Röntgen-Strukturanalyse.

[\*\*] Hauptgruppenelement-Übergangsmetall-Mehrachbindungen, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Dr. G. Lange und Dr. W. Buchner danken wir für die Massen- bzw. NMR-Spektren. – 6. Mitteilung: W. Malisch, K. Jörg, E. Groß, M. Schmeußer, A. Meyer, *Phosphorus Sulfur*, im Druck.