

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Tricyclo[5.3.0.0^{2,8}]deca-3,5-dien-9-on und ein neuer Weg zu C₁₀H₁₀-Isomeren**

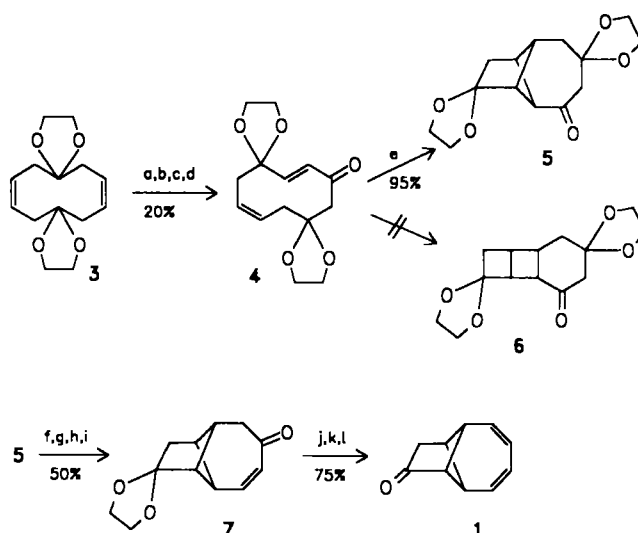
Von Rolf Gleiter*, Horst Zimmermann und Wolfram Sander

Tricyclo[5.3.0.0^{2,8}]deca-3,5-dien-9-on **1**, das uns als Vorstufe von Tricyclo[5.3.0.0^{2,8}]deca-3,5,9-trien **2** interessierte, und seine Derivate zeigen unerwartete Umlagerungen, und wir konnten mehrere zum Teil bisher unbekannte C₁₀H₁₀-Isomere isolieren.



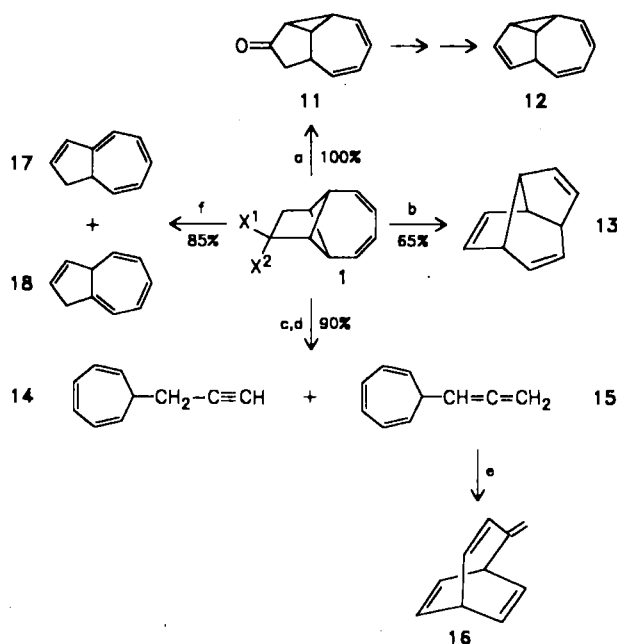
Aus 3,8-Cyclodecadien-1,6-dion-bisethylenacetal **3**, das in guten Ausbeuten aus 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin zugänglich ist^[1], läßt sich in drei Schritten (Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA), Reaktion mit PhSeSePh und dann mit H₂O₂ nach Sharpless^[2], Oxidation mit CrO₃; Schema 1) das Keton **4** erhalten. Beim Bestrahlen von **4** entsteht nur **5** (das andere denkbare Produkt, **6**, konnte nicht nachgewiesen werden). Die Struktur von **5** folgt aus dem ¹H-NMR-Spektrum sowie aus dem Vergleich mit den spektroskopischen Daten von Tricyclo[5.3.0.0^{2,8}]decan-De-derivaten bekannter Struktur^[3]. Die Reduktion der Carbonylgruppe in **5** zur Hydroxygruppe, anschließende H₂O-Eliminierung und Acetalspaltung liefern das Keton **7**, aus dem in einer analogen Reaktionsfolge **1** erhalten wird.

Die bei **1** und seinen Derivaten wie dem Tosylhydrazon **8** oder dem Methansulfonat **10** beobachteten Umlagerungen sind in Schema 2 zusammengefaßt: Das bei Raumtemperatur stabile **1** lagert sich in Gegenwart von Al₂O₃ (neutral, Aktivitätsstufe I) innerhalb weniger Minuten quantitativ in **11**^[4] um, aus dem das C₁₀H₁₀-Isomer **12**^[5] zugänglich ist. Bei der Reaktion von **8** mit MeLi im Überschuß in Et₂O bei 0°C^[6] erhielten wir statt des erwarteten **2** das Isomer Tricyclo[5.3.0.0^{4,8}]deca-2,5,9-trien **13**^[7]. Die beim Erhitzen von **9** (Natriumsalz von **8**) ohne Lösungsmittel auf 120°C gebildeten Pyrolyseprodukte werden in einer Ar-



Schema 1. Synthese von **1**. a) *m*-CPBA, CH₂Cl₂; b) Ph₂Se₂, NaBH₄, *n*BuOH, 120°C, 24 h; c) H₂O₂, Tetrahydrofuran (THF), 0°C, 20 h; d) CrO₃, Pyridin; e) *hν*, H₃CCN, 0°C, 7 h; f) NaBH₄, EtOH; g) TsCl, Pyridin; h) 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, H₃CCN, 70°C, 12 h; i) TsOH, H₂O/Aceton; j) LiAlH₄, Et₂O; k) (PhO)₃PCH₂I, Hexamethylphosphorsäuretriamid, 80°C, 4 h; l) 1 N HCl, THF, 24 h.

gonmatrix an dem auf 10 K gekühlten Fenster eines IR-Spektrometers abgefangen; es lassen sich 7-(2-Propenyl)-1,3,5-cycloheptatrien **14**^[8] und 7-(1,2-Propadienyl)-1,3,5-cycloheptatrien **15** nachweisen (Verhältnis 2 : 1, ¹H-NMR-Spektrum). Auch beim Bestrahlen von **9** in einer entgasteten THF-Lösung bei Raumtemperatur werden **14** und **15** erhalten. Beim Erhitzen (GC) lagert sich **15** in 2-Methylenbicyclo[3.2.2]nona-3,6,8-trien **16**^[9] um.



Schema 2. Reaktionen mit **1** (X¹, X² = O; a), **8** (X¹, X² = N-NH-Ts; b), **9** (X¹, X² = N-NNa-Ts; c, d) und **10** (X¹ = H, X² = Me-SO₃; f). a) Al₂O₃; b) MeLi, Et₂O, 0°C; c) 125°C; d) *hν*, THF, 20°C; e) Präparative Gaschromatographie, Carbowax, 160°C; f) KO^tBu.

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dipl.-Chem. H. Zimmermann, Dr. W. Sander
Institut für Organische Chemie der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft gefördert. W. S. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium. Wir danken den Herren Prof. J. Dabrowski, Dipl.-Chem. M. Hauck und Dr. P. Kunzelmann für ihre Hilfe bei der Aufnahme und Auswertung der NMR-Spektren.

Die Reaktion von **10** mit KOtBu führt zu den beiden bisher unbekannten Dihydroazulenen **17** und **18**, deren Strukturen aus den spektroskopischen Daten (Tabelle 1) und der Beobachtung, daß sich beide Verbindungen mit Chloranil zu Azulen oxidieren lassen, abgeleitet wurden. Zwei weitere isomere Dihydroazulene, die in ca. 15% Ausbeute entstehen, konnten nicht getrennt und identifiziert werden.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **1**, **5**, **11**, **17** und **18**.
¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃; ¹³C-NMR: 75.46 MHz, CDCl₃.

1: IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1755 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ = 1.63 (s, 2H), 2.45 (s, 2H), 2.95–2.97 (d, 2H, *J* = 5.8 Hz), 6.11–6.22 (m, 4H); ¹³C-NMR: δ = 23.9 (d), 43.0 (d), 45.8 (t), 52.1 (d), 126.8 (d), 132.5 (d), 212.4 (s); UV (H₂CCN): λ_{\max} (ϵ) = 275 nm (3870).

5: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1680 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ = 2.03–2.12 (m, 2H), 2.33–2.42 (m, 3H), 2.73 (d, 1H, *J* = 7.5 Hz), 2.78 (d, 1H, *J* = 7.5 Hz), 2.84 (d, 1H, *J* = 5.75 Hz), 2.92 (d, 1H, *J* = 13.3 Hz), 2.98 (d, 1H, *J* = 13.3 Hz), 3.89–4.04 (m, 8H); ¹³C-NMR: δ = 38.8 (t), 42.9 (d), 44.2 (t), 47.3 (d), 51.7 (t), 53.5 (d), 64.2 (d), 64.4 (t), 64.5 (t), 64.7 (t), 106.7 (s), 114.7 (s), 207.0 (s).

11: IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1700 cm⁻¹; ¹H-NMR (500 MHz): δ = 1.80–1.83 (dd, ¹H, *J* = 4.9, 10.3 Hz), 2.13–2.17 (m, 1H), 2.17–2.23 (dd, 1H, *J* = 19.2, 8.0 Hz), 2.45–2.53 (dd, 1H, *J* = 19.2, 10.6 Hz), 2.55–2.59 (ddd, 1H, *J* = 5.4, 6.4, 4.9 Hz), 3.24–3.32 (m, 1H), 5.80–5.84 (dd, 1H, *J* = 10.6, 5.6 Hz), 6.03–6.05 (ddd, 1H, *J* = 10.6, 5.6, 1.1 Hz), 6.17–6.27 (m, 2H); UV (CDCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 258 nm (4200).

17: ¹H-NMR: δ = 2.54–2.61 (dd, 1H, *J* = 18.6, 9.3 Hz), 2.70–2.90 (m, 1H, *J* = 9.3 Hz), 3.12–3.27 (dd, 1H, *J* = 18.6, 9.3 Hz), 5.36–5.38 (dd, 1H, *J* = 9.7, 3.7 Hz), 6.01–6.09 (m, 2H), 6.19 (s, 2H), 6.23–6.25 (dd, 1H, *J* = 11.1, 6.2 Hz), 6.43–6.48 (dd, 1H, *J* = 11.1, 6.2 Hz); UV (*n*-Hexan): λ_{\max} = 318 nm.

18: ¹H-NMR: δ = 3.06–3.10 (m, 1H), 3.30 (d, 2H, *J* = 4, 4 Hz), 5.00–5.04 (dd, 1H, *J* = 9.7, 4.4 Hz), 5.92–5.96 (m, 1H), 6.00–6.06 (m, 2H), 6.19–6.21 (br, 1H), 6.43–6.48 (dd, 1H, *J* = 11.5, 5.7 Hz), 6.52–6.58 (dd, 1H, *J* = 11.5, 5.7 Hz); UV (*n*-Hexan): λ_{\max} = 276 nm.

Eingegangen am 14. Mai,
 veränderte Fassung am 23. Juni 1986 [Z 1774]

- [1] W. Hüchel, H. Schlee, *Chem. Ber.* **88** (1955) 346; C. A. Grob, P. W. Schiess, *Helv. Chim. Acta* **43** (1960) 1546.
 [2] K. B. Sharpless, R. F. Lauer, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 429, zit. Lit.
 [3] R. Gleiter, W. Sander, H. Irgartinger, A. Lenz, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 2647.
 [4] W. von E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, Jr., G. Klumpp, R. M. Rubin, M. Saunders, *Tetrahedron* **23** (1967) 3943.
 [5] E. Vedejs, R. P. Steiner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 599.
 [6] R. H. Shapiro, M. J. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5735; R. H. Shapiro, *Org. React.* **23** (1976) 405.
 [7] M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 4236; M. Jones, Jr., S. D. Reich, L. T. Scott, *ibid.* **92** (1970) 3118.
 [8] P. L. Pauson, G. H. Smith, J. H. Valentine, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1061.
 [9] L. A. Paquette, M. J. Brodhurst, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 1893.

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)diphosphen – ein Molekül mit fluktuierender Struktur und reaktiver P–C-Bindung**

Von Peter Jutzi*, Udo Meyer, Bernt Krebs und Mechthild Dartmann

In der Chemie der Hauptgruppenelemente ist der σ -gebundene Pentamethylcyclopentadienyl(Cp*)-Ligand nach

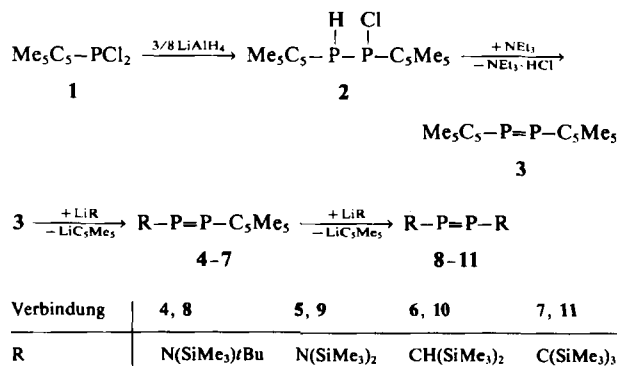
[*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. U. Meyer
 Fakultät für Chemie der Universität, Anorganische Chemie
 Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Prof. Dr. B. Krebs, M. Dartmann
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert.

unseren Erfahrungen aus mehreren Gründen von Interesse: 1. Der Cp*-Ligand ermöglicht das Studium elementspezifischer [1.5]-sigmatroper Umlagerungen^[1–3]. 2. Er ist sterisch anspruchsvoll^[4] und kann somit reaktive Spezies kinetisch stabilisieren. 3. Element-Cp*-Bindungen können durch nucleophile oder elektrophile Agentien oder auch durch Reduktionsmittel leicht gespalten werden^[5]. Wir wollten nun das Potential dieses Liganden in der noch jungen Diphosphen-Chemie^[6] testen.

Einen ersten Hinweis auf das unter Normalbedingungen stabile Bis(pentamethylcyclopentadienyl)diphosphen **3** erhielten wir bei der Reduktion von Cp*PBr₂^[7]. Im Reaktionsgemisch konnten wir **3** neben anderen Produkten ³¹P-NMR-spektroskopisch nachweisen, jedoch nicht isolieren. Die Darstellung (und Isolierung) von **3** gelang uns nun auf einem anderen Weg: Reduktion des Dichlorphosphans **1** mit LiAlH₄ führt zum Chlordiphosphan **2**^[8], das ohne Isolierung zu **3** dehydrohalogeniert wird (Schema 1)^[9,10].



Schema 1. Darstellung und Reaktionen von **3**.

3 wird in Form luftempfindlicher, gelber, bei –30°C beständiger Kristalle erhalten. Das ³¹P-NMR-Signal^[10] liegt in dem für Diphosphene typischen Bereich. Die bei –130°C durchgeführte Kristallstrukturanalyse (Abb. 1)^[11] bestätigt das Vorliegen monohapto-gebundener Cyclopentadienylliganden. Die P=P-Bindung ist 2.031(3) Å lang, und die Liganden sind *trans*-ständig angeordnet. Die P–C-Bindungen sind etwas länger (1.893(7) bzw. 1.883(7) Å) als in anderen Diphosphenen (1.855–1.866 Å), jedoch kürzer als die P–C-Bindung in Me₅C₅–P=C(SiMe₃)₂ (1.939 Å)^[12]. Die P–P–C-Bindungswinkel (103.4 bzw. 103.9°) liegen im Bereich der für Diphosphene typischen Werte^[13].

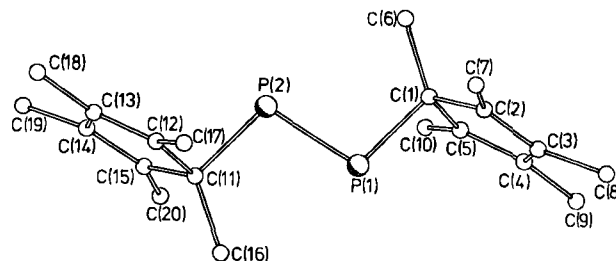


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall.

Die im Kristall gefundene η^1 -Bindung des Cp*-Liganden läßt sich in Lösung nicht nachweisen. Entartete [1.5]-sigmatrope Umlagerungen führen bei Raumtemperatur zur ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen^[10] Äquivalenz so-