

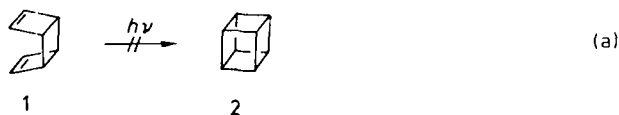
Autoren, die eine „Zuschrift veröffentlicht“ wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Jahrbuch eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

## Synthese und Eigenschaften eines überbrückten *syn*-Tricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octa-3,7-diens – Nachweis des Propella[3<sub>4</sub>]prismans\*\*

Von Rolf Gleiter\* und Michael Karcher

In memoriam David Ginsburg

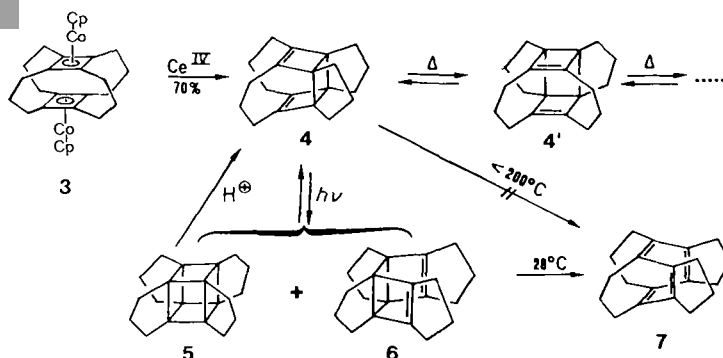
*syn*-Tricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octa-3,7-dien **1** läßt sich durch Bestrahlung nicht zu Cuban **2** isomerisieren; entsprechendes gilt für Alkylderivate von **1**<sup>[1,2]</sup>. Als Erklärung dafür werden im wesentlichen drei Punkte aufgeführt: 1) der große Unterschied in der Spannungsenergie zwischen Edukt und Produkt<sup>[3]</sup>; 2) der relativ große Abstand (3.05 Å) zwischen den beiden Olefineinheiten in **1**<sup>[3]</sup>; 3) infolge der Dominanz der Through-Bond-Wechselwirkung in **1** gilt für beide Sätze von  $\pi$ -MO's die Sequenz  $\pi_+$  oberhalb  $\pi_-$ , d. h. die Reaktion (a) ist symmetrieverboten<sup>[4]</sup>.



Durch ein Verbrücken der beiden Olefineinheiten sollte es möglich sein, den photochemischen Ringschluß gemäß (a) zu begünstigen, da bei einer entsprechend kurzen Brücke die Spannungsenergie des Edukts stärker steigen würde als die des Produkts und der Abstand zwischen den Olefineinheiten des Edukts geringer würde. Besonders günstig sollten die Verhältnisse bei zwei C<sub>3</sub>-Brücken sein, denn der Through-Bond-Effekt zweier C<sub>3</sub>-Brücken sollte den der C<sub>2</sub>-Brücken (C1-C2 und C5-C6) in **1** nahezu kompensieren<sup>[5]</sup>. Ausgehend von dem leicht zugänglichen Superphan **3**<sup>[6]</sup> konnte ein mit C<sub>3</sub>-Einheiten überbrücktes Tricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octadien synthetisiert werden (Schema 1). Die Oxidation von **3** mit Ce<sup>IV</sup> in wäßrigem Ethanol bei 0°C führt glatt zu Heptacyclo[10.8.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>2,11</sup>.0<sup>6,17</sup>.0<sup>7,11</sup>.0<sup>7,16</sup>]jicosa-1(12),16-dien **4**.

Die durch die Brücken bedingte Annäherung der beiden Olefineinheiten in **4** auf ca. 2.6 Å<sup>[7]</sup> macht sich zum Beispiel durch ein einziges Signal für die  $\pi$ -Banden ( $I_{\pi} = 7.6$  eV) im Photoelektronenspektrum und durch eine entartete Cope-Umlagerung beim Erwärmen bemerkbar.

Aus der Koaleszenztemperatur für die Signale der CH<sub>2</sub>-Kohlenstoffkerne im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (ca. 90°C) läßt sich die freie Aktivierungsenthalpie für die Cope-Umlagerung zu 71–76 kJ mol<sup>-1</sup> abschätzen<sup>[8]</sup>. Bei **1** dagegen tritt bei 90–120°C eine Gerüstumlagerung zu Cyclooctatetraen ein<sup>[9]</sup>, während bei Bromderivaten von **1** über eine irreversible Valenzisomerisierung bei 135°C berichtet wird<sup>[10]</sup>.



Schema 1. Synthese und Reaktionen von **4**.

Beim Belichten von **4** in entgastem *n*-Pentan mit einer 500W-Hg-Hochdrucklampe stellt sich bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht zwischen **4** und zwei neuen Produkten (**5** und **6**) ein (Schema 1). Das Verhältnis **4** : **5** : **6** beträgt bei Raumtemperatur 10 : 1 : 4.

**5** + **6** können von **4** durch Chromatographie getrennt werden (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/*n*-Pentan). Eine Trennung von **5** und **6** gelang bis jetzt nur nach Umlagerung von **6** in **7** bei 28°C (Schema 1) durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit *n*-Pentan als Laufmittel. Das Cubanderivat **5** lagert sich in Gegenwart von Säurespuren in **4** um<sup>[11]</sup>. Beim Blichten von **5** + **6** erhält man wieder ein Gemisch aus **4**, **5** und **6**. Das überbrückte Cyclooctatetraenderivat **7** konnte nicht durch Thermolyse (<200°C) von **4** erhalten werden.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **4**–**7**.

<b>4</b> : IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1630$ cm <sup>-1</sup> ; UV ( <i>n</i> -Pentan): $\lambda = 225$ nm (sh); <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 2.22$ (m, 4 H), 2.04–2.09 (m, 4 H), 1.56–1.89 (m, 16 H); <sup>13</sup> C-NMR (75.46 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 144.13$ (s), 58.16 (s), 27.36 (t), 25.95 (t), 25.26 (t), 24.48 (t); MS (70 eV): $m/z$ 264 (62%, M <sup>+</sup> )
<b>5</b> : <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 1.46$ –1.70 (m); <sup>13</sup> C-NMR (50.32 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 56.72$ (s), 31.45 (t), 25.49 (t); hochaufgelöstes MS: $m/z$ (M <sup>+</sup> ) ber. 264.1878, gef.: 264.1851
<b>6</b> : <sup>13</sup> C-NMR (50.32 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 153.04$ (s), 52.30 (s), 33.64 (t), 29.38 (t), 26.72 (t), 24.13 (t); hochaufgelöstes MS: $m/z$ (M <sup>+</sup> ) ber.: 264.1878, gef.: 264.1862
<b>7</b> : IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1620$ cm <sup>-1</sup> ; <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 2.15$ –2.57 (m), 1.82–2.07 (m), 1.46–1.63 (m); <sup>13</sup> C-NMR (50.32 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 142.25$ (s), 136.91 (s), 32.57 (t), 25.47 (t), 24.89 (t), 23.70 (t); hochaufgelöstes MS: $m/z$ (M <sup>+</sup> ) ber.: 264.1878, gef.: 264.1903

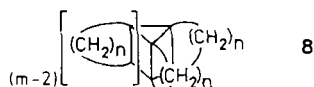
Die Vorschläge für die Strukturen von **5**–**7** basieren auf den analytischen Daten (Tabelle 1), speziell den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren. Die Anzahl der Linien im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum, ihre Multiplizität (DEPT-Experiment) und ihre chemischen Verschiebungen<sup>[12]</sup> führen zu einer eindeutigen Zuordnung.

Das Cubanderivat **4** kann entweder als ein Glied der Serie der Propella[n<sub>m</sub>]prismane ( $n = 3$ ,  $m = 4$ ) der allgemeinen

[\*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. M. Karcher  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft gefördert. Wir danken den Herren Dr. P. Kunzelmann und Dr. G. Schilling für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Formel  $8^{[13]}$  oder als ein tetrameres Cyclopentin betrachtet werden<sup>[14]</sup>.



Eingegangen am 6. November 1987 [Z 2494]

- [1] R. Criegee, *Angew. Chem.* 74 (1962) 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1 (1962) 519; H. Iwamura, K. Morio, H. Kihara, *Chem. Lett.* 1973, 457.
- [2] Bei der Photolyse von *syn*- und *anti*-Perfluorooctamethyltricyclo-[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octa-3,7-dien entsteht Perfluorooctamethylcuban: L. F. Pelosi, W. T. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4311.
- [3] E. Osawa, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2621.
- [4] R. Gleiter, E. Heilbronner, M. Hekman, H.-D. Martin, *Chem. Ber.* 106 (1973) 28; H. Iwamura, H. Kihara, K. Morio, T. Kunii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 16 (1973) 3248.
- [5] R. Gleiter, W. Schäfer, A. Flatow, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 372; R. Gleiter, W. Sander, *Angew. Chem.* 97 (1985) 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 566; R. Gleiter, M. Karcher, R. Jahn, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* 121 (1988) 735.
- [6] R. Gleiter, M. Karcher, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 195.
- [7] Eine Röntgenstrukturuntersuchung an Kristallen von **4** durch M. L. Ziegler und B. Nuber (Heidelberg) ergab eine starke Fehlordnung. Als mittlerer Bindungsabstand zwischen den beiden Olefineinheiten ergab sich 2.6 Å.
- [8] H. Günther: *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1983, S. 229.
- [9] H. M. Frey, H.-D. Martin, M. Hekman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 204; R. S. Case, M. J. S. Dewar, S. Kirschner, R. Pettit, W. Sieger, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7581.
- [10] R. Criegee, R. Huber, *Chem. Ber.* 103 (1970) 1855.
- [11] Gaschromatographische Untersuchungen (Carbowax, OV 101, 180°C) legen nahe, daß **5** auch thermisch in **4** umlagert.
- [12] Die erhaltenen chemischen Verschiebungen wurden mit denen von Methylcuban (E. W. Della, P. E. Pigou, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1085), gespannten Cyclopenten (L. Fitjer, U. Kliebisch, D. Wehle, S. Modarressi, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1661) und überbrückten Cyclooctatetraenderivaten (L. A. Paquette, M. P. Trova, *ibid.* 27 (1986) 1895; *ibid.* 28 (1987) 2795) verglichen.
- [13] D. Ginsburg: *Propellanes*, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- [14] A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* 109 (1983) 189, zit. Lit.

## Synthese und Struktur von $[\text{ClV}(\text{OSiMe}_3)_2\text{N}_2\text{PPh}_2]_2$ , dem ersten Cyclodimetallaphosphazen – ein achtegliedriger, planarer, ungesättigter Heterocyclus\*\*

Von Michael Witt\*, Herbert W. Roesky,

Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick

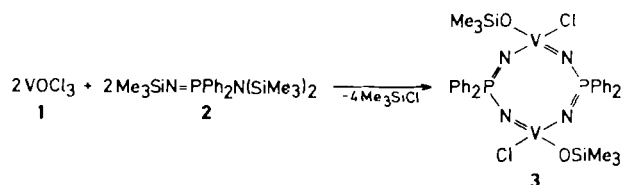
Professor Ulrich Wannagat zum 65. Geburtstag gewidmet

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese von sechsgliedrigen Cyclodimetallaphosphazen mit einem  $6\pi$ -Elektronengerüst<sup>[1]</sup>. Achtegliedrige Cyclophosphazene, in denen ein oder zwei Phosphoratome durch ein Übergangsmetall ersetzt sind, waren nicht bekannt. Wir beschreiben hier die erste Synthese eines solchen Cyclodimetallaphosphazens.

Vanadylchlorid **1** reagiert mit  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PPh}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  **2** in Dichlormethan oder Acetonitril unter  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Abspaltung zu  $[\text{ClV}(\text{OSiMe}_3)_2\text{N}_2\text{PPh}_2]_2$  **3**<sup>[2]</sup>. **3** ist eine ziegelrote, äußerst feuchtigkeitsempfindliche Substanz; für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  bei  $-30^\circ\text{C}$ .

[\*] Dr. M. Witt, Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. M. Noltemeyer, Prof. G. M. Sheldrick  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[5]</sup> bestätigt das Vorliegen eines innerhalb der Fehlergrenzen planaren achtegliedrigen Ringes. Im Gegensatz zu den beiden anderen cyclischen Systemen mit einer N-V-N-Einheit im Ring,  $[\text{S}_2\text{N}_3\text{VCl}_2]_n$ <sup>[6]</sup> und  $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}_3\text{VCl}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ <sup>[11]</sup>, die oktaedrische Koordination am Metallatom aufweisen, zeigt das Vanadiumatom in **3** nur tetraedrische Koordination, wie sie in den meisten offenkettigen Nitrenvanadiumverbindungen beobachtet wird<sup>[7]</sup>. Die V-N-Bindungen sind ca. 5–15 pm kürzer als die in  $[\text{S}_2\text{N}_3\text{VCl}_2]_n$ <sup>[6]</sup>, sie entsprechen denen in offenkettigen Systemen<sup>[7]</sup>.

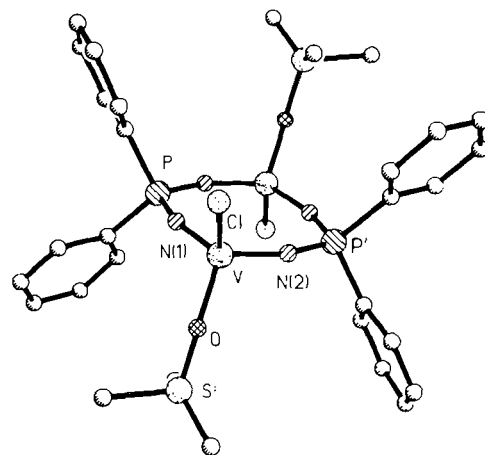
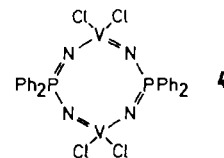


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Wichtige Bindungslängen [pm]: V-N(1) 167.9(5), V-N(2) 166.0(5), V-O 173.5(5), V-Cl 221.4(2), P-N(1) 161.8(5), P'-N(2) 162.1(5), O-Si 162.5(5). Bindungswinkel  $[\circ]$  im zentralen achtegliedrigen Ring an V 110.8(3), N 158.4(3), P 116.9(3). Das Molekül weist ein kristallographisches Inversionszentrum auf.

Die P-N-Bindungslängen dagegen liegen im Bereich der Bindungslängen ähnlicher Cyclophosphazensysteme<sup>[1,8]</sup>. Die Winkel an den Stickstoffatomen sind verglichen mit denen in  $\text{P}_4\text{N}_4\text{F}_8$ , dem einzigen bisher bekannten planaren achtegliedrigen Phosphazenenring<sup>[9]</sup>, um  $10^\circ$  aufgeweitet.

Bei massenspektrometrischen Untersuchungen von **3** konnte der Molekülpeak nicht beobachtet werden. Die  $^1\text{H}$ -entkoppelten NMR-Spektren zeigen Singulett in den erwarteten Bereichen mit extrem großen Halbwertsbreiten, die sich auch bei tiefen Temperaturen nur unwesentlich verändern und nicht auf Paramagnetismus zurückzuführen sind<sup>[10]</sup>.



Ähnliche Effekte treten bei **4** auf, das aus der Vanadiumverbindung  $[\text{Cl}_3\text{VNSiMe}_3]$ <sup>[11]</sup> und  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PPh}_2\text{Cl}$  zugänglich ist. **4** läßt sich nicht durch Reaktion von **3** mit  $\text{SOCl}_2$  oder  $\text{PCl}_5$  erhalten<sup>[12]</sup>.

Eingegangen am 16. November,  
veränderte Fassung am 23. Dezember 1987 [Z 2501]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht