

Zugabe von 0.25 g (0.76 mmol) **2** in 20 mL HMPT. Die Reaktionsmischung wird 3 d bei 22°C unter Stickstoff und Lichtausschluß gerührt, dann filtriert und das Filtrat mit 60 mL Benzol verdünnt. Nach Zugabe von 300 mL Pentan fällt ein gelbes Produkt aus, das nach Filtration aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ kristallisiert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 1.31 g (96.2%) **3**, Zers. 134–136°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta=0.27$, 1.31 (s, je 3H; Me_2C) 3.68, 4.22 (je 1H, AB, $J(\text{HH})=8.79$ Hz; CH_2), 6.8–7.8 (m, 45H; Ph), –0.18 (s, Me_2Si), 1.08, 3.37 (t bzw. q, $J=6.95$ Hz; Et_2O) $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta=27.88$, 29.89 (s; Me_2C), 66.11, 81.33, 187.10 (s, C6, C5 bzw. C4); C3 ist verdeckt; drei Sätze von Ph-Resonanzen; Me_2Si : austauschverbreitert. $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3CN): $\delta=28.50$, 28.55, 29.97, (ABC, $J(\text{PP})=4.4$ Hz). FAB-MS: m/z 1684.7 für das Dikation von **3**.

Eingegangen am 1. Juli 1988 [Z 2839]

- [1] H. Schmidbaur, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Organogold Compounds*, Springer, Berlin 1980.
- [2] G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, 2, Pergamon, Oxford 1984.
- [3] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* 100 (1988) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 417; *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1748.
- [4] H. Schmidbaur, A. Schier, G. Reber, G. Müller, *Inorg. Chim. Acta* 147 (1988) 143, zit. Lit.
- [5] H. Schmidbaur, O. Gasser, *Angew. Chem.* 88 (1976) 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 502.
- [6] H. Schmidbaur, F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* 100 (1988) 441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 419.
- [7] Vgl. [6], aber auch P. G. Jones, *Gold Bull.* 14 (1981) 102, 159; *ibid.* 16 (1983) 114.
- [8] A. I. Meyers, E. D. Mihelich, *Angew. Chem.* 88 (1976) 321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 270; A. I. Meyers, D. L. Temple, R. L. Nolen, E. D. Mihelich, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2778; A. I. Meyers, E. D. Mihelich, R. L. Nolen, *ibid.* 39 (1974) 2783.
- [9] Kristallstrukturdaten von **3**: [$\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{Au}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_6$]($\text{C}_3\text{H}_9\text{SiF}_2$) $\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $M_r=3910.26$, monoklin, Raumgruppe $\text{C}2/c$, $a=22.301(3)$, $b=20.286(2)$, $c=28.504(3)$ Å, $\beta=98.03(1)^\circ$; $V=12768.7$ Å³, $Z=4$, $\rho_{\text{ver}}=2.034$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)=93.63$ cm⁻¹, $F(000)=7455$, $T=-30^\circ\text{C}$. 10012 unabhängige Reflexe, davon 7570 „beobachtet“ mit $F_0 \geq 4.0 \sigma(F_0)$, $[(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}=0.572]$, hkl -Bereich: +25, +23, +32, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda=0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, Syntex P2₁. Lösung durch automatisierte Patterson-Methoden (SHELXS-86). $R(R_w)=0.064$ (0.055), $w=1/\sigma^2(F_0)$; (Au, P, CCl_2 anisotrop, restliche Atome isotrop, $[\text{Me}_2\text{SiF}_2]^\ominus$ mit idealisiert trigonal-bipyramidaler Geometrie; vom fehlgeordneten Diethylether konnte nur das O-Atom verfeinert werden.) $\Delta\rho_{\text{min}}=+1.97/-1.65$ e·Å⁻³. — Weitere Angaben zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53401, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] R. Noyori, I. Nishida, J. Sakata, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3993; *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1598.
- [11] H. Schmidbaur, T. Pollok, R. Herr, F. E. Wagner, R. Bau, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* 5 (1986) 566.
- [12] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 11.

„Aurophilie“ als Konsequenz relativistischer Effekte: Das Hexakis(triphenylphosphanaurio)methan-Dikation $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{C}]^{2+}$

Von Franz Scherbaum, Andreas Grohmann, Brigitte Huber, Carl Krüger und Hubert Schmidbaur*

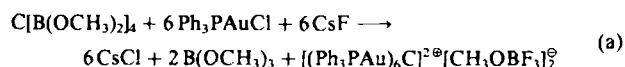
Neuere Arbeiten über Polyauroiomethane^[1–3] ließen erkennen, daß hochaurierte Verbindungen mit zwei oder

mehr Goldatomen an ein und demselben Kohlenstoffatom leicht weitere Gold(I)-Einheiten LAu^\oplus ($\text{L} = \text{R}_3\text{P}$) aufnehmen („Aurophilie“). Dabei wird die Koordinationszahl der polyauierten C-Atome über vier hinaus erweitert, so daß z. B. tetragonal-pyramidale Strukturen mit engen $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Kontakten entstehen. Für die Kationen $[\text{RC}(\text{AuL})_4]^\oplus$ zeigt ein einfaches MO-Schema unter Zugrundelegung lokaler C_{4v} -Symmetrie eine vollständige Besetzung der bindenden Orbitale an, was die unerwartete Bildungstendenz solcher Systeme zumindest qualitativ gut verständlich macht^[2]. Zu den resultierenden, auf das zentrale C-Atom gerichteten Bindungen kommen mit Sicherheit Beiträge aus $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Wechselwirkungen, für die aus relativistischen Effekten eine Beteiligung der d^{10} -Systeme zugrunde gelegt werden kann^[4]. In konsequenter Verfolgung dieser neuartigen Phänomene suchten wir nach Wegen zur Synthese eines ersten *Tetraauriomethans*, von dem angenommen werden konnte, daß es durch eine weiter erhöhte Aurophilie sogar einen Zugang zu noch höher koordinierten Auriomethanen ermöglichen sollte.

Als Ausgangsmaterial wählten wir in Anlehnung an einschlägige Arbeiten über verwandte Mercuriomethane^[5,6] Tetrakis(dimethoxyboryl)methan^[5]. Diese gut zugängliche Vorstufe reagiert in Tetrahydrofuran in Gegenwart von CsF im Überschuß im Verlauf eines Tages bei Raumtemperatur mit Ph_3PAuCl zu einer gelbroten Suspension. Nach Filtration und Zugabe von Benzol zum Filtrat kann daraus in hohen Ausbeuten eine stabile, farblose, kristalline Substanz gewonnen werden, die in Diethylether, Pentan und Benzol unlöslich ist, von Di- und Trichlormethan sowie Hexamethylphosphorsäuretriamid aber in geringen Konzentrationen aufgenommen wird. Sowohl der Feststoff als auch die Lösungen sind kaum luftempfindlich, aber deutlich hygroskopisch^[7].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren solcher Lösungen (CD_2Cl_2 , -60°C) weisen ein einziges Signal auf, dessen Lage weitgehend temperaturunabhängig ist ($\delta=27.73$). Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum findet sich ein Satz von Signalen, der äquivalente Phenylreste andeutet. Die Resonanzen von C_{ipso} , C_{ortho} und C_{meta} können durch Simulation als $\text{AA}'_4\text{A}''\text{X}$ -Spinsysteme interpretiert werden ($\text{A} = \text{P}$, $\text{X} = \text{C}$). C_{para} tritt als Singulett auf. Eine leichte Temperaturabhängigkeit (-60 bis $+30^\circ\text{C}$) führt nicht zu bedeutenden Veränderungen, sondern betrifft nur die Signalbreiten und -auflösung. Zusätzlich wird ein intensitätsschwaches Quartett registriert ($\delta=49.1$, $J(\text{CF})=4.4$ Hz), das dem Anion $[\text{F}_3\text{BOCH}_3]^\ominus$ zugeordnet werden kann^[8]. Dem entspricht im $^1\text{B-NMR}$ -Spektrum ein Quartett ($\delta=-17.8$, $J(\text{BF})=14.2$ Hz) und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein breites Singulett ($\delta=3.20$). Zwei $^1\text{H-NMR}$ -Multipletts bei $\delta=6.75$ – 7.10 und 7.10 – 7.52 sind wieder den äquivalenten Phenylresten zuzuschreiben.

Die Substanz ist diamagnetisch. Bei der massenspektrometrischen Ionisation (FAB) werden als schwerste Ionen $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{C}]^{2+}$ und das Monokation (m/z 1383.9 bzw. 2767.8) nachgewiesen, was zusammen mit den spektroskopischen Daten und den Werten der Elementaranalyse die in Gleichung (a) angegebene Formulierung des Reaktionsverlaufs nahelegt.



Trotz aller Anstrengungen gelang es nicht, das im Zentrum des vorgeschlagenen Goldclusters vermutete Kohlenstoffatom NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Mit der nicht zuletzt deshalb unternommenen Röntgenstrukturanalyse

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. F. Scherbaum, A. Grohmann, Dipl.-Chem. B. Huber, Prof. Dr. C. Krüger [*]
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[*] Gastprofessor vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG, Hanau, gefördert. Wir danken Herrn J. Riede für die Messung des kristallographischen Datensatzes und der Fa. Finnigan MAT für die FAB-MS-Messungen.

lyse^[9] war es aber möglich, diesbezügliche Zweifel auszuräumen. Die Untersuchung wies das Vorliegen eines nur leicht verzerrten Oktaeders von Goldatomen nach, dessen kristallographisches Inversionszentrum von einem Kohlenstoffatom besetzt ist (Abb. 1). An jedes der Goldatome ist ein Ph_3PAu -Ligand gebunden, so daß die $\text{Au}(1)$ -Zentren klassisch (sp -Hybride) jeweils linear an ein Phosphoratom und an das zentrale Kohlenstoffatom gebunden sind. Die Au-P -Abstände (Mittelwert: 2.271 Å) entsprechen gut den Richtwerten aus der Koordinationschemie des einwertigen, zweifach koordinierten Golds^[10].

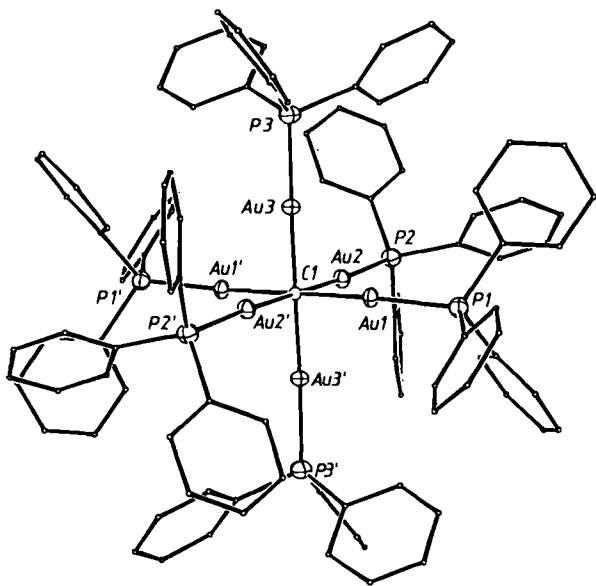


Abb. 1. Struktur des Dikations $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{C}]^{2+}$. Das zentrale C-Atom besetzt ein kristallographisches Inversionszentrum. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Au1-C1 2.122(1), Au2-C1 2.123(1), Au3-C1 2.129(1), Au1-P1 2.273(2), Au2-P2 2.269(2), Au3-P3 2.274(3), Au1-Au1' 4.243(1), Au2-Au2' 4.244(1), Au3-Au3' 4.257(1), Au1-Au2 2.910(1), Au1-Au2' 3.090(1), Au1-Au3 3.037(1), Au1-Au3' 2.974(1), Au2-Au3 2.960(1), Au2-Au3' 3.053(1); P1-Au1-C1 172.4(1), P2-Au2-C1 175.1(1), P3-Au3-C1 175.7(1).

Die Bindungssituation zwischen Cluster-Zentralatom und den sechs Metallatomen läßt sich (zunächst ohne Berücksichtigung der abgeschlossenen d^{10} -Zustände) durch ein einfaches MO-Diagramm beschreiben (Abb. 2; vgl. auch ^[11]). Das Diagramm zeigt, daß aus sechs σ -Orbitalen der Au-Atome (vereinfacht: sp -Hybride) und den s - und p -Orbitalen des C-Atoms unter der lokalen Symmetrie O_h vier stark bindende Zustände (a_{1g} und t_{1u}) resultieren, die durch die verfügbaren acht Elektronen gerade voll besetzt werden können (diamagnetischer Singulettgrundzustand). Als LUMO verbleibt ein e_g -Zustand. Der Abstand zwischen t_{1u} und e_g ist so groß, daß die Verbindung im sichtbaren Bereich nicht absorbiert. Den sechs Au-C -Bindungen mit mittleren Längen von 2.124 Å kommt die formale Bindungsordnung $2/3$ zu^[10]. Der Energiegewinn aus der Überlappung der C- und Au-Orbitale ist wegen der Senkung der Niveaus der letztgenannten durch relativistische Kontraktion entscheidend verbessert^[12].

Die $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Kontakte entlang der Kanten des Oktaeders liegen mit ihrem Mittelwert von 3.003 Å im Bereich dessen, was man bei zahlreichen mehrkernigen Goldkomplexen als Regelwert findet^[13]. Der bei dieser Konstellation vorwiegend aus d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen resultierende Energiegewinn ist kürzlich an einem zweikernigen

Modell erstmals experimentell zu ca. 6–8 kcal mol⁻¹ abgeschätzt worden^[14]. Selbst wenn dieser Betrag im Cluster wegen der Multikoordination jedes Metallatoms (vier nächste Au-Nachbarn) geringer angesetzt werden muß, ergibt sich für zwölf Kanten des Clusters doch ein ganz erheblicher Zugewinn an Aggregationsenergie, der die Auophilie der Tetraauriomethane $\text{C}(\text{AuL})_4$ gegenüber LAu^+ gut erklärt.

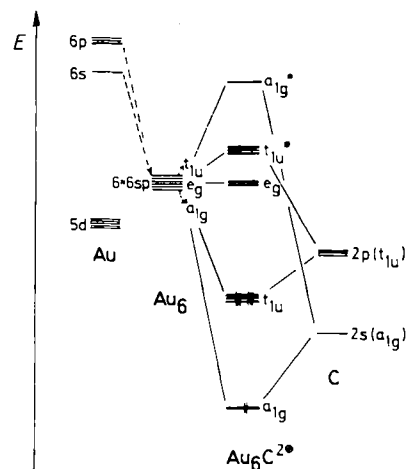


Abb. 2. MO-Diagramm des Au_6C -Gerüsts im Kation $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{C}]^{2+}$ ohne Berücksichtigung der $d/s/p(\text{Au,C})$ -Wechselwirkungen: Lokale Symmetrie O_h ; s - und p -Orbitale des zentralen C-Atoms (rechts); die sechs sp -Hybridorbitale der Metallatome (links) sind über relativistische s -Kontraktion stark abgesenkt und erreichen fast die Niveaus der d^{10} -Zustände. Die sechs P-Atome werden über Elektronenpaarbindungen aus den anderen sechs $\text{sp}(\text{Au})$ -Hybridorbitalen gebunden, was zu den radial angeordneten C1–Au–P-Bindungen führt (siehe Abb. 1).

In der langen Reihe der bisher beschriebenen Cluster niederwertiger Goldatome (mit mittleren Oxidationsstufen zwischen 0 und +I) findet sich ein Beispiel^[15], bei dem sechs Goldatome ein Oktaeder bilden, das aber *im Zentrum nicht besetzt* sein soll: $[(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{PAu}]_6[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$. Dieser Cluster erregte Aufsehen, weil die nur einmal in minimalen Ausbeuten gelungene Synthese nicht reproduziert werden^[16,17] und seine Geometrie nicht in die Gesamtsystematik der Edelmetallcluster integriert werden konnte: Für $(\text{LAu})_6^2+$ -Aggregate wird nämlich die Struktur eines kantenverknüpften Doppeltetraeders vorhergesagt und in anderen Beispielen tatsächlich auch gefunden^[18]. Eine Inspektion der Röntgenstrukturanalysendaten des genannten Tolylphosphan-Komplexes zeigte nun, daß dessen Dikation nicht nur fast die gleichen Abmessungen hat wie die Titelverbindung, sondern im Zentrum des Oktaeders auch eine beträchtliche Restelextronendichte aufweist. Damit liegt die Vermutung nahe, daß schon diese Verbindung die Struktur eines C-zentrierten Oktaeders hatte, deren Entstehung auf C-spendende Verunreinigungen zurückgeführt werden muß.

Die Systematik der nach wie vor nur nach etwas alchemistisch anmutenden Methoden gewinnbaren homoatomaren Goldcluster wäre damit von einer unerklärten „Ausnahme“ bereinigt. Zugleich beginnt eine neue Klasse von Carbido-Clustern Gestalt anzunehmen, die aus der Kenntnis der Auophilie der Polyaauriomethane präparativ gezielt und in hohen Ausbeuten zugänglich sind. Sie haben nach einem Vorschlag von King^[19] für metallzentrierte Münzmetallcluster auch bereits einen Namen, „Stachelschwein-

Verbindungen“ (porcupine compounds), was gut gewählt scheint (siehe Abb. 1).

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß ab-initio-Berechnungen für $(\text{CLi}_6)^{2+}$ bei O_h -Symmetrie zwar ein „lokales“ Energieminimum, aber keine absolute thermodynamische Stabilität ergaben. Die Anlagerung von Li^+ an $(\text{CLi}_5)^+$ ist danach endotherm^[20], und auch in massenspektrometrischen Studien wurde nur $(\text{CLi}_5)^+$ nachgewiesen^[20, 21]. Das Molekül CLi_6 zeigt dagegen auch „globale“ Stabilität^[22].

Eingegangen am 1. August 1988 [Z. 2896]

- [1] H. Schmidbaur, F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* 100 (1988) 441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 419.
- [2] F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 11.
- [3] E. I. Smyslova, E. G. Perevalova, V. P. Dyadchenko, K. I. Grandberg, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* 215 (1981) 269.
- [4] H. Schmidbaur, *Gold 100, Vol. 3, S. 83*, SAMM, Johannesburg 1986.
- [5] R. B. Castle, D. S. Matteson, *J. Organomet. Chem.* 20 (1969) 19; D. S. Matteson, G. P. Allies, *ibid.* 54 (1973) 35; D. S. Matteson, R. B. Castle, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 231.
- [6] K. P. Jensen, D. Breiting, W. Kreß, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 188; D. Breiting, G. Pietrowski, G. Liehr, R. Sendelbeck, *ibid.* 38 (1983) 357; W. Kreß, D. Breiting, R. Sendelbeck, *J. Organomet. Chem.* 246 (1983) 1; D. Breiting, K. Geibel, W. Kreß, R. Sendelbeck, *ibid.* 191 (1980) 7.
- [7] Experimentelles: Die Reaktionsmischung aus 1.96 g (3.96 mmol) Ph_3PAuCl , 6.0 g (39.5 mmol) CsF und 0.30 g (0.99 mmol) $\text{C}[\text{B}(\text{OMe})_2]_4$ in 45 mL HMPT wird nach 24 h Rühren bei 20°C filtriert und das Filtrat mit 200 mL Benzol versetzt. Der entstehende Niederschlag wird dreimal aus Benzol/ CH_2Cl_2 umkristallisiert, Ausbeute 1.32 g (67%). Farblose Kristalle, Zers. ab 140°C. - ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 0°C): $\delta = 129.71$ (AA'_4 , $N = 56.24$ Hz; C_{ipso}), 133.91 ($N = 13.69$, C_{ortho}), 129.50 ($N = 11.25$; C_{meta}), 132.06 (s; C_{para}).
- [8] V. N. Plakhotnik, V. V. Evsikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 228 (1976) 1112.
- [9] Kristallstrukturdaten: Syntex P2₁, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, $T = -45^\circ\text{C}$; monoklin, Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$, $a = 12.287(2)$, $b = 15.746(2)$, $c = 26.169(3)$ Å, $\beta = 96.52(1)^\circ$, $V = 5030.2$ Å³, $\rho_{\text{calc}} = 1.957$ g cm⁻³, $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 88.441$ cm⁻¹. 8597 gemessene Intensitäten, davon 7828 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.03$) und 6444 „beobachtet“ mit $I \geq 2.0\sigma(I)$ (ω -Scan, $\Delta\omega = 0.7^\circ$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.572$, $+h$, $+k$, $\pm l$); Meßdaten für Lp- und Absorptionseffekte (empirisch) sowie für Instabilitäten bei der Datensammlung korrigiert. Lösung durch Patterson-Methode (SHELXS-86); $R = 0.038$, $R_w = 0.036$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$. 601 Parameter, $\Delta\rho(\text{max/min}) = +2.60/-1.06$ e Å⁻³ (GFMLX). Eine analoge Verfeinerung ohne interstitielles Kohlenstoffatom C1 konvergierte bei nur $R = 0.041$ ($R_w = 0.040$). - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53402, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] H. Schmidbaur, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Organogold Compounds*, Springer, Berlin 1980.
- [11] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1163.
- [12] P. Pyykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 276.
- [13] H. Schmidbaur, A. Schier, G. Reber, G. Müller, *Inorg. Chim. Acta* 147 (1988) 143; H. Schmidbaur, T. Pollok, R. Herr, F. E. Wagner, R. Bau, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* 5 (1986) 566.
- [14] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* 100 (1988) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 417.
- [15] P. L. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 2423; P. L. Bellon, M. Manassero, L. Naldini, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1035.
- [16] C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) C 18.
- [17] J. J. Steggerda, J. J. Bour, J. W. A. van der Velden, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 101 (1982) 164.
- [18] D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 171; C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, A. C. Wheeler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 687.
- [19] R. B. King, *Prog. Inorg. Chem.* 15 (1971) 287.
- [20] E. D. Jemmis, J. Chandrasekhar, E.-U. Würthwein, P. von R. Schleyer, J. W. Chinn, Jr., F. J. Landro, R. J. Lagow, B. Luke, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4275.
- [21] J. W. Chinn, Jr., R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3694.
- [22] P. von R. Schleyer, E.-U. Würthwein, E. Kaufmann, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5930; J. P. Ritchie, S. M. Bachrach, *ibid.* 109 (1987) 5909.

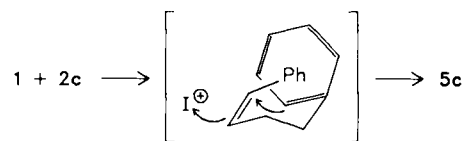
Iod-induzierte stereoselektive Carbocyclisierungen – Beispiele für eine breit anwendbare, neue Methode zur Synthese von Cyclohexan- und -hexen-Derivaten**

Von José Barluenga*, José M. González, Pedro J. Campos und Gregorio Asensio

Die intramolekulare Cyclisierung ungesättigter Verbindungen ist theoretisch und synthetisch interessant und hat in der Vergangenheit viel Aufmerksamkeit gefunden^[1]; intensiv beschäftigt hat man sich vor allem mit biomimetischen Reaktionen von Polyenen^[2]. Für die C-C-Bindungsknüpfung wurden verschiedene Elektrophile in Ringschlußreaktionen untersucht^[1-3]. Dabei wurden bromhaltige Reagentien verwendet und Reaktionen, die Biosynthesewegen ähneln^[4], ausgenutzt^[5]. Iod-induzierten Carbocyclisierungen wurde hingegen wenig Aufmerksamkeit geschenkt, und es sind nur wenige, nicht verallgemeinerbare Beispiele bekannt^[6]. Die nach wie vor hohe Bedeutung von Carbocyclisierungen veranlaßte uns, nach einer iod-induzierten Methode zu suchen.

Kürzlich beschrieben wir die Darstellung von $\text{I}(\text{py})_2\text{BF}_4$ 1 und seine Reaktivität gegenüber Olefinen in Gegenwart von Nucleophilen, einschließlich aromatischer Verbindungen^[7]. Wir berichten hier über eine durch 1 initiierte, diastereoselektive und mit hohen Ausbeuten verlaufende intramolekulare Cyclisierung zu Sechsrings-Verbindungen. In wasserfreiem Dichlormethan wird zu 1 bei -90°C HBF_4 oder $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zugesetzt, wobei die Säure das Pyridin protoniert. Die Zugabe eines Aren-Olefin- oder Olefin-Olefin-Systems zur 1/Säure-Lösung führt zur Knüpfung von C-C-Bindungen (Beispiele siehe Tabelle 1)^[8]. Auf die guten Ausbeuten an isolierten Produkten und auf die hohen Diastereoselektivitäten sei ebenso hingewiesen wie auf die hohe Reinheit des Rohprodukts.

Verglichen mit anderen Carbocyclisierungen durch Elektrophile sind die eben genannten Fakten, die niedrige Reaktionstemperatur und die Möglichkeit, das Iodatom im Produkt gegen viele funktionelle Gruppen auszutauschen, die wichtigsten Vorteile dieser Reaktion. Diese iod-induzierte Carbocyclisierung könnte durch Wechselwirkung eines aus 1 freigesetzten Iod-Kations mit einer C-C-Doppel- oder Dreifachbindung ausgelöst werden. Die Regio- und Stereochemie kann, in Einklang mit dem Stork-Eschenmoser-Postulat^[11], durch Annahme eines sesselform-ähnlichen Übergangszustands erklärt werden (siehe Schema 1).



Schema 1.

Alle Versuche, eine iod-induzierte Carbocyclisierung bei Allylbenzol zu bewirken, waren zwischen -90°C und 20°C erfolglos; es entstand ausschließlich das fluoridierte Produkt 9^[9] (Schema 2).

[*] Prof. Dr. J. Barluenga, Dr. J. M. González, Dr. P. J. Campos
Departamento de Química Organometálica, Facultad de Química
Universidad de Oviedo, E-33071 Oviedo (Spanien)

Prof. Dr. G. Asensio
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Farmacia
Universidad de Valencia, E-46101 Valencia (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil von der Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica (CAICYT) gefördert. J. M. G. dankt dem Ministerio de Educación y Ciencia für ein Stipendium (Plan FPI).