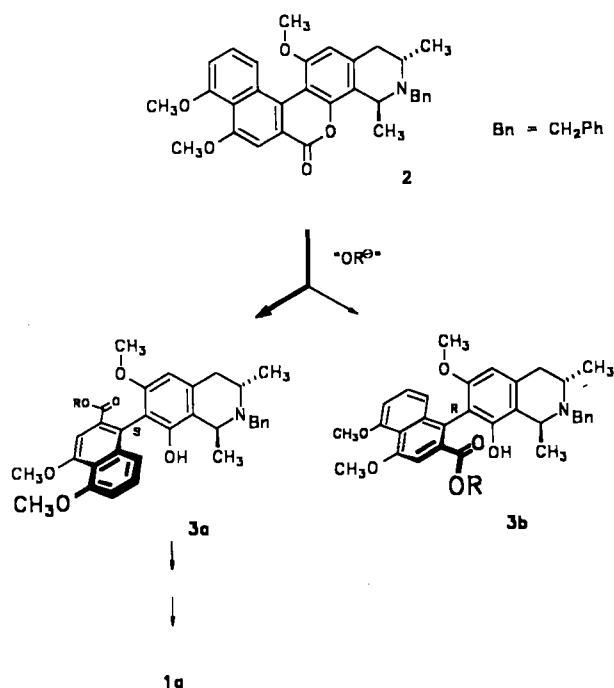


Lactonring unter Bildung der atropisomeren Ester **3a** und **3b** öffnen (Schema 1). Dabei läßt sich das erwünschte Atrop-diastereomer **3a** in Ancistrocladisin **1a** umwandeln, und auch das ebenfalls entstehende Isomer **3b** kann wiederverwertet werden – ein Recycling z. B. durch Re-cyclisierung zum axial-prostereogenen Lacton **2**^[4, 5].



Schema 1. Atrop-diastereoselektive Ringöffnung des axial-prostereogenen Lactons **2** (Einzelheiten siehe Tabelle 1).

Noch interessanter wäre es, wenn es gelänge, diesen Ringöffnungsschritt, der bislang ohne deutliche asymmetrische Induktion verläuft, stereoselektiv zu steuern. Wir berichten hier über die *kinetisch kontrollierte atrop-diastereoselektive Ringspaltung des axial-prostereogenen Lactons 2* mit *O*-Nucleophilen zur gezielten Synthese des Ancistrocladisins **1a**.

Die Ergebnisse dieser Ringöffnungsexperimente sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Zur Bestimmung der Atropisomerenverhältnisse wurden nicht nur die Ester selbst, sondern insbesondere ihre Reduktionsprodukte, die Alkohole **3a'**, **b'** (CH₂OH statt CO₂R), herangezogen, zum einen, weil dadurch die Analytik vereinheitlicht werden konnte, zum ande-

ren, weil diese Alkohole wegen ihrer Konfigurationsstabilität ein präparativ relevanteres Bild der Leistungsfähigkeit der Methodik geben. Bemerkenswert sind die Atropisomerenüberschüsse, wie sie sich – unter kinetischer Kontrolle – schon mit so kleinen *O*-Nucleophilen wie Methanol und besonders Isopropylalkohol erzielen lassen.

Relativ gering im Vergleich zur *internen* asymmetrischen Induktion ist der Einfluß, den die absolute Konfiguration des *O*-Nucleophils Mentholat ausübt: Selbst im günstigeren Fall werden kaum höhere Atropisomeren-Überschüsse erzielt als etwa mit Isopropylalkoholat, so daß für die stereoselektive Ringöffnung in präparativen Mengen (z. B. im Gramm-Maßstab) – unter Berücksichtigung der Verfügbarkeit und Abtrennbarkeit des *O*-Nucleophils sowie der Isomerisierungsbeständigkeit der betreffenden Ester **3a**, **b** – insgesamt die Reaktion mit Isopropylalkohol die günstigste ist [isolierte Gesamtausbeute 83 %; **3a**, R = *i*-C₃H₇: amorph, $[\alpha]_D^{25} = -4.0$ ($c = 0.47$, CHCl₃); **3b**, R = *i*-C₃H₇: Fp = 145–147 °C, $[\alpha]_D^{25} = -84.7$ ($c = 0.38$, CHCl₃)].

Die hier vorgestellte Ringöffnungsreaktion – Schlüsselschritt der atropisomeren-selektiven Synthese des Ancistrocladisins **1a** – ermöglicht die erste gezielte Umwandlung einer leicht aufbaubaren prostereogenen Biaryllachse in eine definiert konfigurierte stereogene Achse durch stereoselektiven Angriff auf ein mit der Achse gekoppeltes prostereogenes Zentrum, die Lacton-Carbonylgruppe^[6]. Dieses Prinzip erlaubte die unseres Wissens *erstmalige stereoselektive Darstellung eines Biaryl-Naturstoffs, bei dem die Biaryllachse in einem der Ringe von zwei gleichen ortho-Substituenten (zwei OCH₃-Gruppen) flankiert ist*^[7].

Eingegangen am 24. August 1989 [Z 3518]

- [1] Übersicht über neuere Arylkupplungsmethoden: H. J. Altenbach, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 36 (1988) 1324.
- [2] a) G. Bringmann, J. R. Jansen, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2537; b) G. Bringmann, J. R. Jansen, *Heterocycles* 28 (1989) 137; c) G. Bringmann, J. R. Jansen, H.-P. Rink, *Angew. Chem.* 98 (1986) 917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 913.
- [3] a) T. R. Govindachari, P. C. Parthasarathy, *Heterocycles* 7 (1977) 661; b) G. Bringmann in A. Brossi (Hrsg.): *The Alkaloids*, Vol. 29, Academic Press, New York 1986, S. 141.
- [4] G. Bringmann, J. R. Jansen, A. Hille, H. Reuscher, Symposiumsband des „6^{ème} Colloque International, Consacré aux Plantes Médicinales et Substances d'Origine Naturelle“, Angers (Frankreich) 1988, S. 181.
- [5] G. Bringmann, H. Reuscher, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 5249.
- [6] Der Mechanismus dieser stereoselektiven Verdrillung zuvor eingebneter Biaryleinheiten wird zur Zeit untersucht. Ein Vorschlag zum Verlauf solcher Reaktionen wird in [4] diskutiert.
- [7] Vergleiche hierzu z. B. die nicht stereoselektive Synthese eines (vermutlich nicht trennbaren) Gemisches aller vier möglichen stereoisomeren Ancistrocladisine: M. Rizzacasa, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 301.

Tabelle 1. Erzielte Atropisomerenverhältnisse bei der Reaktion **2** → **3a** + **3b**.

| „RO [−] “/Lösungsmittel [a] | Reaktionsdauer | Verhältnis [c] 3a : 3b |
|--|----------------|---|
| CH ₃ ONa/MeOH | 15 s | 15.3:1 |
| CH ₃ ONa/MeOH | 5 min | 1.3:1 |
| CH ₃ OH/NaHCO ₃ [b] | 60 min | 3.3:1 |
| <i>i</i> -C ₃ H ₇ OK/ <i>i</i> -C ₃ H ₇ OH | 10 s | 20.9:1 |
| | 22 h | 1:1.1 |
| Li-(+)-Mentholat/THF | 10 min | 23.2:1 |
| Li-(-)-Mentholat/THF | 10 min | 1:1.8 |

[a] Die Reaktionen wurden mit 0.06 mmol Lacton **2** und 2.5 Äquivalenten *O*-Nucleophil in 10 mL Lösungsmittel bei Raumtemperatur durchgeführt. Anschließend säuerte man mit konzentrierter Salzsäure an und dampfte im Vakuum ein. Zur Analyse wurden die Ester **3a**, **b** mit LiAlH₄ in Tetrahydrofuran zu den Alkoholen **3a'**, **b'** reduziert. [b] Eingesetzt wurden 10 Äquivalente Natriumhydrogencarbonat. [c] Das Atropisomerenverhältnis wurde durch analytische HPLC (Lichrosorb Si 60 (Knauer AG), CH₂Cl₂/MeOH/NEt₃ = 99.6/0.2/0.2) ermittelt; der schneller eluierende Alkohol hat die Konfiguration des Ancistrocladisins **1a**.

TISPh und TISrBu, Thallium(I)-thiolate mit neuartigen Käfig-Struktureinheiten: [Ti₅(SPh)₆][−][Ti₇(SPh)₆]⁺ bzw. [Ti₈(SrBu)₈][−]**

Von Bernt Krebs* und Andreas Brömmelhaus

Professor Reginald Gruen zum 60. Geburtstag gewidmet

Über molekulare Verbindungen niederwertiger Hauptgruppenmetalle wie In^I, Tl^I, Sn^{II} und Pb^{II} mit Schwefel als

[*] Prof. Dr. B. Krebs, Dipl.-Chem. A. Brömmelhaus
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-4400 Münster

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

Liganden-Donoratomen ist bisher wenig bekannt. Dies gilt besonders für Thiolat-Komplexe dieser Elemente, die als Oligomere und Polymere interessante Strukturen und Eigenschaften haben könnten; von aktuellem Interesse sind sie ferner als Modelle biologisch wichtiger Metall-Koordinationszentren, z. B. in Metallothioneinen sowie für das Studium der Einflüsse der s^2 -Konfiguration der Metalle und relativistischer Effekte auf Reaktivität, Struktur, Bindung und mögliche Metall-Metall-Wechselwirkungen. Die ersten Thallium(I)-thiolate wurden zwar schon vor 40 Jahren dargestellt^[1], konnten bis jetzt jedoch nicht strukturell charakterisiert werden. In jüngster Zeit wurden elektrochemische Synthesen beschrieben^[2, 3]. Wir konnten nun durch direkte Reaktion von Tl^I -Salzen mit Alkalimetallthiolaten Thallium(I)-thiolate kristallin synthetisieren. Als erste Verbindungen dieses Typs konnten Thallium(I)-thiophenolat **1** und -*tert*-butylsulfid **2** strukturanalytisch und schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden. Die gelben bis orangegelben Verbindungen sind in allen Lösungsmitteln schwer löslich, einige Tage stabil, aber lichtempfindlich^[4].

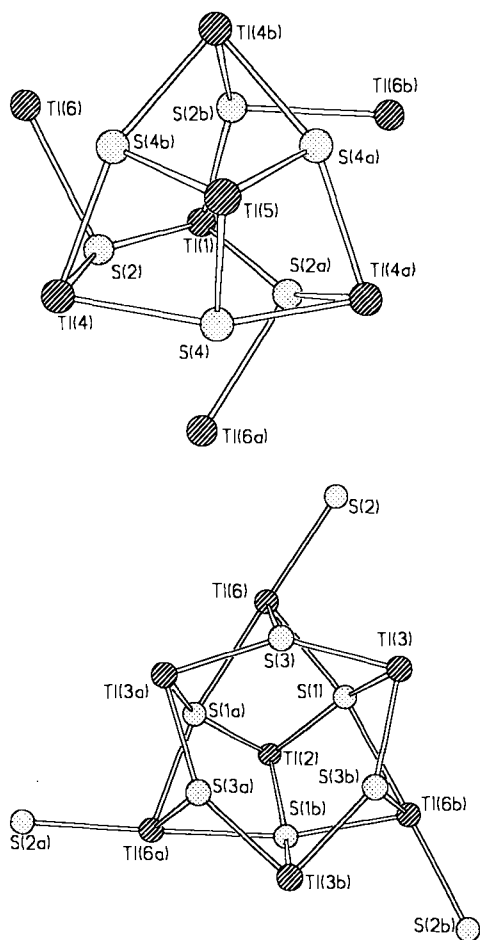


Abb. 1. Oben: Struktur des Tl_3S_6 -Gerüsts in $[Tl(SPh)]_n \equiv \{[Tl_3(SPh)_6]\}_n$. 1. Die Phenylgruppen der SPh-Liganden sind weggelassen; Tl(6), Tl(6a) und Tl(6b) sind Teil benachbarter $[Tl_3(SPh)_6]$ -Gruppen. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Tl(1)-S(2) 2.936(11), Tl(4)-S(2) 2.876(12), Tl(4)-S(4) 2.989(12), Tl(4)-S(4b) 2.910(12), Tl(5)-S(4) 2.932(12); S(2)-Tl(1)-S(2a) 83.6(3), S(2)-Tl(4)-S(4) 91.8(3), S(2)-Tl(4)-S(4b) 79.9(3), S(4)-Tl(4)-S(4b) 77.0(4), S(4)-Tl(5)-S(4b) 77.6(3). – Unten: Struktur des Tl_3S_6 -Gerüsts in **1**. Die Phenylgruppen der SPh-Liganden sind weggelassen. S(2), S(2a) und S(2b) sind Teil benachbarter $[Tl_3(SPh)_6]$ -Gruppen. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Tl(2)-S(1) 2.937(11), Tl(3)-S(1) 2.954(11), Tl(3)-S(3) 2.899(12), Tl(3)-S(3b) 2.891(12), Tl(6)-S(1) 3.163(11), Tl(6)-S(1a) 3.410(12), Tl(6)-S(2) 3.210(11), Tl(6)-S(3) 3.085(13); S(1)-Tl(2)-S(1a) 83.1(3), S(1)-Tl(3)-S(3) 76.3(3), S(1)-Tl(3)-S(3b) 81.7(3), S(3)-Tl(3)-S(3b) 91.0(4), S(1)-Tl(6)-S(1a) 72.5(3), S(1)-Tl(6)-S(2) 106.5(3), S(1)-Tl(6)-S(3) 70.8(3), S(2)-Tl(6)-S(1a) 175.9(3), S(2)-Tl(6)-S(3) 104.2(3), S(3)-Tl(6)-S(1a) 71.9(3).

Die Röntgenstrukturanalyse^[5] ergab für **1** einen polymeren Aufbau. Die hochsymmetrische Kristallstruktur wird von zwei neuen käfigartigen Strukturelementen gebildet. Sie haben die Zusammensetzungen $[Tl_3(SPh)_6]^\ominus$ **1a** und $[Tl_7(SPh)_6]^\ominus$ **1b** und sind in gleichen Anteilen vorhanden; jede Einheit **1a** ist mit drei Einheiten **1b** verknüpft und umgekehrt. **1a** hat C_3 -Symmetrie und kann als verzerrt-oktaedrische Anordnung von Schwefelatomen beschrieben werden, wobei fünf der acht Oktaederflächen durch trigonal-pyramidal koordinierte Thalliumatome überbrückt sind (Abb. 1 oben). In ähnlicher Weise besteht **1b** (Abb. 1 unten), das ebenfalls C_3 -Symmetrie hat, aus einem nahezu regulären Oktaeder aus Schwefelatomen, in dem nun sieben der acht Flächen durch trigonal-pyramidal koordinierte Thalliumatome überbrückt sind. Drei dieser sieben Thalliumatome von **1b** (Tl6, 6a und 6b) sind zusätzlich mit je einem Schwefelatom dreier benachbarter Einheiten **1a** (S2, 2a und 2b) verknüpft, so daß die Tl6-Atome als einzige in der Struktur verzerrt pseudo-trigonal-bipyramidal koordiniert sind. Die überwiegende Zahl der Schwefelatome ist von drei Thalliumatomen und einem Phenyl-C-Atom umgeben (S2, 3, 4), während S1 quadratisch-pyramidal an vier Thalliumatome und ein Phenyl-C-Atom gebunden ist.

TlS₂Bu 2 besteht aus achternigen, isolierten $[Tl_8(SrBu)_8]$ -Molekülen mit neuartiger Struktur (Abb. 2). Bestimmende

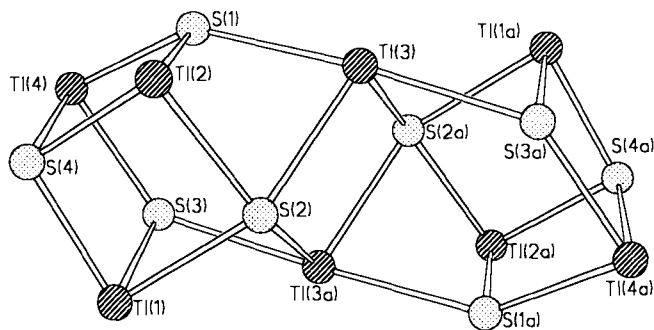


Abb. 2. Struktur des Tl_8S_8 -Gerüsts in $[Tl_8(SrBu)_8]_2$. Die *tert*-Butylgruppen der *SrBu*-Liganden sind weggelassen. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Tl(1)-S(2) 3.004(5), Tl(1)-S(3) 2.818(7), Tl(1)-S(4) 2.832(8), Tl(2)-S(1) 2.846(7), Tl(2)-S(2) 2.980(8), Tl(2)-S(4) 2.849(7), Tl(3)-S(1) 3.264(6), Tl(3)-S(2) 3.093(6), Tl(3)-S(2a) 2.939(7), Tl(3)-S(3a) 3.193(6), Tl(4)-S(1) 2.830(6), Tl(4)-S(3) 2.863(7), Tl(4)-S(4) 3.030(7); S(2)-Tl(1)-S(3) 75.1(2), S(2)-Tl(1)-S(4) 88.3(2), S(3)-Tl(1)-S(4) 78.3(2), S(1)-Tl(2)-S(2) 83.2(2), S(1)-Tl(2)-S(4) 86.4(2), S(2)-Tl(2)-S(4) 88.4(2), S(1)-Tl(3)-S(2) 74.9(2), S(1)-Tl(3)-S(2a) 95.2(2), S(1)-Tl(3)-S(3a) 165.8(2), S(2)-Tl(3)-S(2a) 91.6(2), S(2)-Tl(3)-S(3a) 104.7(2), S(2a)-Tl(3)-S(3a) 70.6(2), S(1)-Tl(4)-S(3) 80.7(2), S(1)-Tl(4)-S(4) 83.3(2), S(3)-Tl(4)-S(4) 74.4(2).

Strukturelemente in dem zentrosymmetrischen Molekül sind zwei cubanartige $[Tl_3(SrBu)_4]$ -Untereinheiten mit alternierender Besetzung der Würfecken durch Tl und S, in denen jeweils eine Tl-Ecke des Würfels nicht besetzt ist. Über zwei zusätzliche Thalliumatome Tl3 und Tl3a mit pseudo-trigonal-bipyramidalen Koordination sind beide Molekülhälften unter Bildung eines zentralen planaren Tl_2S_2 -Vierrings verknüpft. Die Thalliumatome der cubanartigen Untereinheiten sind trigonal-pyramidal von drei Schwefelatomen, die Schwefelatome von drei Thallium- und einem Butyl-C-Atom (S1, 3, 4) oder tetragonal-pyramidal von vier Thallium- und einem Butyl-C-Atom (S2) umgeben.

Gemeinsame Merkmale der Strukturen von **1** und **2** sind wie erwartet signifikant längere Tl-S-Abstände in den TlS_4 -Polyedern (2.939–3.410 Å, Mittelwert 3.170 Å) als in den trigonal-pyramidalen TlS_3 -Polyedern (2.818–3.030 Å, Mittelwert 2.917 Å) sowie bemerkenswert kleine S-Tl-S-Winkel

von 74.4–88.4° in den TiS_3 -Gruppen, die auf abstoßende Ti-Ti -Wechselwirkungen innerhalb der Käfige und auf eine große Raumbeanspruchung durch die inerten Elektronenpaare an den Ti -Atomen hindeuten. Wie die kürzesten intramolekularen Ti-Ti -Abstände von 4.235(3) Å ($\text{Ti4} \cdots \text{Ti5}$) in **1a**, 4.293(2) Å ($\text{Ti2} \cdots \text{Ti6}$) in **1b** und 3.720(1) Å ($\text{Ti2} \cdots \text{Ti3}$) sowie 4.101(1) Å ($\text{Ti1} \cdots \text{Ti3a}$) in **2** zeigen, liegen keine bindenden Ti-Ti -Wechselwirkungen vor. Spezifische intermolekulare (schwach bindende) Ti-Ti -Wechselwirkungen scheinen sich jedoch in TiS_2Bu anzudeuten. Hier sind die stereochemisch aktiven inerten Elektronenpaare von Ti2 und Ti4 (Abb. 2) in Kanälen der Kristallstruktur eng benachbart, wobei jedes $[\text{Ti}_8(\text{S}(\text{tBu})_6)]$ -Molekül mit vier weiteren über $\text{Ti2} \cdots \text{Ti2}'$ - und $\text{Ti4} \cdots \text{Ti4}'$ -Abstände von 3.864(3) bzw. 3.749(2) Å in Kontakt steht.

Die $[\text{Ti}_5(\text{SPh})_6]^\ominus$, $[\text{Ti}_7(\text{SPh})_6]^\ominus$ - und $[\text{Ti}_8(\text{S}(\text{tBu})_6)]$ -Käfige haben kein Vorbild in der Chemie von Mehrkernkomplexen. In der Reihe chemisch verwandter Ti^{I} -Chalkogenkomplexe sind bisher nur zwei- und vierkernige Spezies bekannt. So hat Thallium(I)-methanolat TiOMe ein cubanartiges $[\text{Ti}_4\text{O}_4]$ -Gerüst^[6]; Thallium(I)-dithiocarbamate TiS_2CNR_2 enthalten zweikernige bipyramidale $[\text{TiS}_4\text{Ti}]$ -Käfige mit quadratisch-pyramidalen Ti -Koordinaten, die je nach Rest R variabel über schwache Ti-S -Bindungen zu polymeren Strukturen assoziiert sind^[7]; ähnlich liegen in den Strukturen des Thallium(I)-DL-cysteinats $[\text{Ti}(\text{D,L-CysH})]^{[8]}$ und des Thallium(I)-tri-*tert*-butoxysilanthiolats $[\text{TiSi}(\text{OtBu})_3]^{[9]}$ zweikernige $[\text{TiO}_2\text{S}_2\text{Ti}]$ -Käfige vor.

Bemerkenswerte strukturelle Parallelen bestehen zwischen den hepta- und pentanuclearen Thallium(I)-thiolat-Käfigen und einigen Käfig-Anionen der homoleptischen Thiolate von Cu^{I} und Ag^{I} , z. B. $[\text{M}_4(\text{SR})_6]^{2\ominus}$, $[\text{M}_5(\text{SR})_6]^\ominus$ und $[\text{M}_5(\text{SR})_7]^{2\ominus}$ ^[10], in denen die Metallatome jedoch im Gegensatz zur trigonal-pyramidalen oder pseudo-trigonal-bipyramidalen Koordination des Thalliums linear von zwei oder trigonal-planar von drei Schwefel-Liganden umgeben sind.

Eingegangen am 11. August 1989 [Z 3493]

- [1] H. Gilman, R. K. Abbott, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 659.
 [2] R. Kumar, H. E. Mabrouk, D. G. Tuck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1045.
 [3] J. H. Green, R. Kumar, N. Seudecal, D. G. Tuck, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 123.
 [4] **Arbeitsvorschriften:** Alle präparativen Arbeiten wurden in geschlossenen Apparaturen unter N_2 oder Ar durchgeführt. – **TiSPh 1:** Eine Lösung von 665 mg (5 mmol) NaSPh in 50 mL MeCN wird unter Rühren zu einer Suspension von 1.17 g (2.5 mmol) Ti_2CO_3 in 30 mL absolutem MeCN getropft. Nach mehrtägigem Rühren bei 20 °C und Abfiltrieren von einem gelben Rückstand wird TiSPh bei 5 °C in Form orangefarbener quaderförmiger Kristalle isoliert. Ausbeute 32%; korrekte Elementaranalyse. Raman-Spektrum: $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 421(\text{s})$, 320(m), 152(sh), 105(vs); IR-Spektrum: $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 419(\text{s})$, 410(m), 403(sh), 398(sh), 315(s), 291(m), 160(vs), 125(sh), 102(w). – **TiS₂Bu 2:** Zu einer Suspension von 468 mg (1 mmol) Ti_2CO_3 in 30 mL MeOH wird eine Lösung von 4 mmol $\text{NaS}(\text{tBu})$ (dargestellt aus 2.6 mL tBuSH und 96 mg Na) in 30 mL MeOH gegeben. Weiterverarbeitung wie TiSPh. TiS_2Bu wird bei –20 °C in Form gelber nadelförmiger Kristalle erhalten. Ausbeute 40%; korrekte Elementaranalyse. Raman-Spektrum: $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 410(\text{w})$, 391(w), 323(m), 169(sh), 120(s); IR-Spektrum: $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 362(\text{m})$, 340(m), 324(w), 288(s), 260(w), 241(m), 180(vs), 132(vs), 120(vs), 104(w).
 [5] **Kristalldaten:** Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, 2θ - θ -Scan, $T = 143$ K, empirische Absorptionskorrekturen. TiSPh **1:** kubisch, Raumgruppe $P2_13$, $a = 19.943(3)$ Å, $V = 7931.8$ Å³, $Z = 48$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.15$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 248$ cm⁻¹, Kristalldimensionen $0.23 \times 0.27 \times 0.12$ mm³, $2\theta_{\text{max.}} = 48^\circ$, 2298 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.060$ (0.055) für 1659 Reflexe mit $F_o \geq 3.92\sigma(F_o)$. TiS_2Bu **2:** triklin, Raumgruppe $P1$, $a = 11.490(3)$, $b = 11.490(3)$, $c = 12.698(4)$ Å, $\alpha = 108.31(3)^\circ$, $\beta = 91.23(2)^\circ$, $\gamma = 116.99(3)^\circ$, $V = 1391.3$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.80$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 235.4$ cm⁻¹, Kristalldimensionen $0.13 \times 0.21 \times 0.10$ mm³, $2\theta_{\text{max.}} = 48^\circ$, 4403 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.060$ (0.056) für 3496 Reflexe mit $F_o \geq 3.92\sigma(F_o)$. EXTL- und SHELXTL-Programme. Strukturlösung mit direkten Methoden. Kleinste-Quadrate-Anpassung (anisotrop, C bei TiSPh isotrop, H-

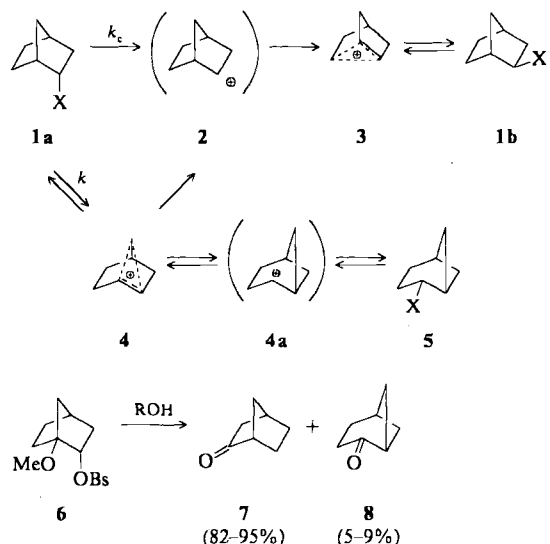
Atome auf idealisierten Positionen isotrop mit $U(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq.}}(\text{C})$). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54032, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] L. F. Dahl, G. L. Davis, D. L. Wampler, R. West, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24** (1962) 357.
 [7] a) L. Nilson, R. Hesse, *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 1951; b) P. Jennische, A. Olin, R. Hesse, *ibid.* **26** (1972) 2799; c) P. Jennische, R. Hesse, *ibid.* **27** (1973) 3531; d) H. Anacker-Eickhoff, P. Jennische, R. Hesse, *ibid.* **A 29** (1975) 51; e) H. Pritzkow, P. Jennische, *ibid.* **A 29** (1975) 60; f) E. Elfving, H. Anacker-Eickhoff, P. Jennische, R. Hesse, *ibid.* **A 30** (1976) 335.
 [8] H. C. Freeman, C. J. Moore, *Acta Crystallogr.* **B 33** (1977) 2690.
 [9] W. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **531** (1985) 147.
 [10] Beispielsweise: a) G. Henkel, B. Krebs, P. Betz, H. Fietz, K. H. Saatkamp, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1326; b) B. Krebs, G. Henkel, *Adv. Inorg. Chem.*, im Druck; c) G. A. Bowmaker, G. R. Clark, J. K. Seadow, I. G. Dance, *Polyhedron* **3** (1984) 535; d) I. G. Dance, *ibid.* **5** (1986) 1037.

Si-induzierte Norbornyl-Norpiny-Umlagerungen

Von Wolfgang Kirmse* und Frank Söllenhöher

Die Ionisierung von *exo*-2-Norbornylderivaten (**1b**) verläuft unter Beteiligung der C-1–C-6-Bindung (**1b** → **3**)^[1]. Bei *endo*-2-Norbornylderivaten (**1a**) sollte entsprechend eine Beteiligung der C-1–C-7-Bindung (**1a** → **4**) möglich sein. Dabei erhöht sich jedoch die Ringspannung^[2], so daß der k_c -Prozeß **1** → **2** → **3** oft der Bildung des verbrückten Ions **4** vorgezogen wird (Schema 1). Vielen Norpiny-Norbornyl-Umlagerungen (**5** → **1**)^[3] stehen daher nur wenige Beispiele



Schema 1.

von Norbornyl-Norpiny-Umlagerungen (**1** → **5**) gegenüber. Letztere nutzen a) die gute Abgangsgruppe Stickstoff ($\text{X} = \text{N}_2^\ominus$), b) ladungsdestabilisierende Gruppen an C-3^[4] und/oder ladungsstabilisierende Gruppen an C-1^[5]. Sulfonate als Abgangsgruppen erwiesen sich auch in Kombination mit b) als wenig effektiv; das bisher erreichte Optimum ist

*] Prof. Dr. W. Kirmse, Dr. F. Söllenhöher
 Fakultät für Chemie der Universität
 Postfach 102148, D-4630 Bochum 1