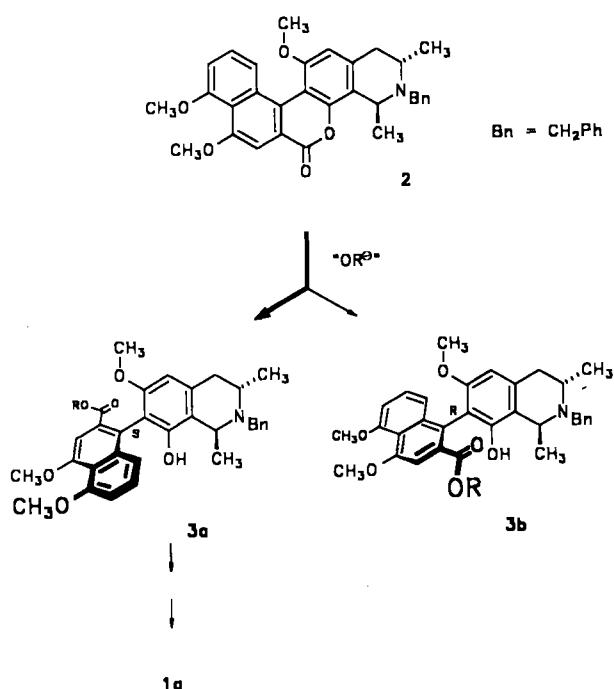


Lactonring unter Bildung der atropisomeren Ester **3a** und **3b** öffnen (Schema 1). Dabei läßt sich das erwünschte Atrop-diastereomer **3a** in Ancistrocladisin **1a** umwandeln, und auch das ebenfalls entstehende Isomer **3b** kann wiederverwertet werden – ein Recycling z. B. durch Re-cyclisierung 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 Ancistrocladins **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'** (CH_2OH statt CO_2R), herangezogen, zum einen, weil dadurch die Analytik vereinheitlicht werden konnte, zum ande-

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

„ RO^{\ominus} “/Lösungsmittel [a]	Reaktionsdauer	Verhältnis [c] 3a : 3b
$\text{CH}_3\text{ONa}/\text{MeOH}$	15 s	15.3:1
$\text{CH}_3\text{ONa}/\text{MeOH}$	5 min	1.3:1
$\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaHCO}_3$ [b]	60 min	3.3:1
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OK}/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	10 s	20.9:1
	22 h	1:1.1
$\text{Li}(+)-\text{Mentholat}/\text{THF}$	10 min	23.2:1
$\text{Li}(-)-\text{Mentholat}/\text{THF}$	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 LiAlH_4 in Tetrahydrofuran zu den Alkoholen **3a'**, **b'** reduziert. [b] Eingesetzt wurden 10 Äquivalente Natriumhydrogencarbonat. [c] Das Atropisomerenverhältnis wurde durch analytische HPLC (Lichrosorb Si60 (Knauer AG), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NEt}_3 = 99.6/0.2/0.2$) ermittelt; der schneller eluierende Alkohol hat die Konfiguration des Ancistrocladins **1a**.

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 Isopropylalkohol, 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 = $i\text{-C}_3\text{H}_7$: amorph, $[\alpha]_D^{25} = -4.0$ (c = 0.47, CHCl_3); **3b**, R = $i\text{-C}_3\text{H}_7$: Fp = 145–147 °C, $[\alpha]_D^{25} = -84.7$ (c = 0.38, CHCl_3)].

Die hier vorgestellte Ringöffnungsreaktion – Schlüsselschritt der atropisomerenselektiven Synthese des Ancistrocladins **1a** – ermöglicht die erste gezielte Umwandlung einer leicht aufbaubaren prostereogenen Biarylachse 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 Biarylachse in einem der Ringe von zwei gleichen *ortho*-Substituenten (zwei OCH_3 -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, Symposiumband des „6ème 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 Verdrehung zuvor eingegebnet 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 Ancistrocladins: M. Rizzacasa, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 301.

TlSPh und TlStBu, Thallium(I)-thiolate mit neuartigen Käfig-Struktureinheiten: [Tl₅(SPh)₆][⊖][Tl₇(SPh)₆][⊕] bzw. [Tl₈(StBu)₈]^{**}

Von Bernd Krebs* und Andreas Brömmelhaus

Professor Reginald Gruehn zum 60. Geburtstag gewidmet

Über molekulare Verbindungen niedrigerwertiger 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-Donoratoren 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 s²-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 TlSPh 1 und -tert-butylsulfid TlS₇Bu 2 strukturanalytisch und schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden. Die gelben bis orangegelben Verbindungen sind in allen Lösungsmitteln schwer löslich, einige Tage stabil, aber lichtempfindlich^[4].

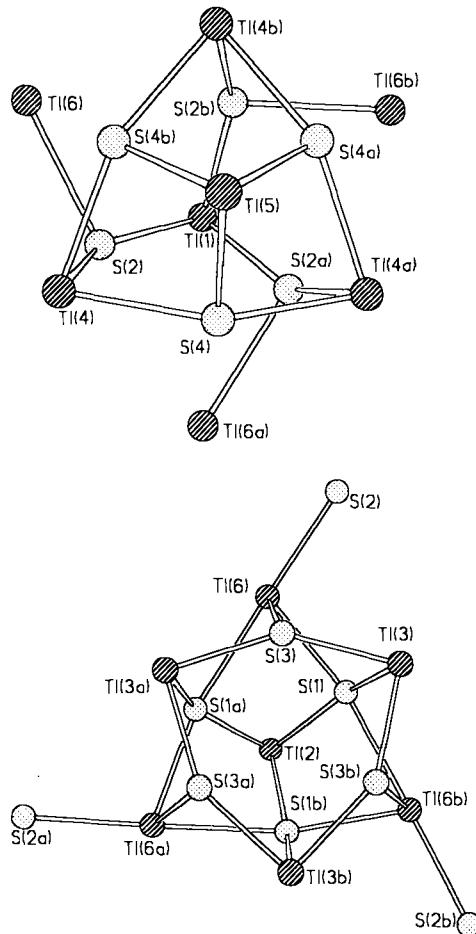


Abb. 1. Oben: Struktur des Tl_5S_6 -Gerüstes in $[TlSPh]_n = \{[Tl_5(SPh)_6] \cdot Tl_1(SPh)_6\}_n$ 1. Die Phenylgruppen der SPh-Liganden sind weggelassen; Tl(6), Tl(6a) und Tl(6b) sind Teil benachbarter $[Tl_5(SPh)_6]$ -Gruppen. Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Tl(1)-S(2) 2.936(11), Tl(4)-S(2) 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(1) 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_5S_6 -Gerüstes in 1. Die Phenylgruppen der SPh-Liganden sind weggelassen. S(2), S(2a) und S(2b) sind Teil benachbarter $[Tl_5(SPh)_6]$ -Gruppen. Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: 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 $[Tl_5(SPh)_6]^{\ominus}$ 1a und $[Tl_7(SPh)_6]^{\oplus}$ 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-octaedrische 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.

TlS₇Bu 2 besteht aus achtkernigen, isolierten $[Tl_8(SBu)_8]$ -Molekülen mit neuartiger Struktur (Abb. 2). Bestimmende

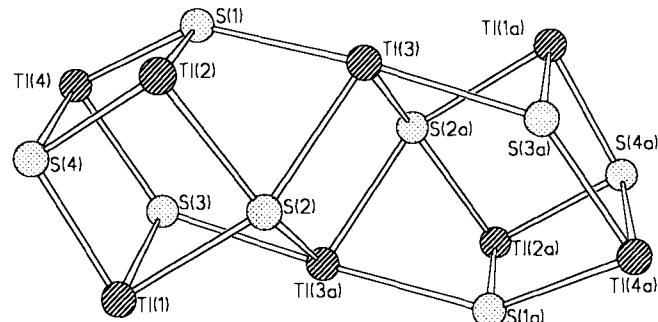


Abb. 2. Struktur des Tl_8S_8 -Gerüstes in $[Tl_8(SBu)_8]$ 2. Die tert-Butylgruppen der SBu-Liganden sind weggelassen. Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Tl(1)-S(2) 3.004(5), Tl(1)-S(4) 2.818(7), Tl(1)-S(1) 2.832(8), Tl(2)-S(1) 2.846(7), Tl(2)-S(2) 2.980(8), Tl(2)-S(4) 2.849(7), Tl(3)-S(1) 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 $[Tl_3(SBu)_4]$ -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-bipyramidaler Koordination sind beide Molekülhälften unter Bildung eines zentralen planaren Tl_2S_2 -Vierring 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 $\text{Ti}-\text{Ti}$ -Wechselwirkungen innerhalb der Käfige und auf eine große Raumbeanspruchung durch die inerten Elektronenpaare an den Ti -Atomen hindeuten. Wie die kürzesten intramolekularen $\text{Ti}-\text{Ti}$ -Abstände von 4.235(3) Å ($\text{Ti}4 \cdots \text{Ti}5$) in **1a**, 4.293(2) Å ($\text{Ti}2 \cdots \text{Ti}6$) in **1b** und 3.720(1) Å ($\text{Ti}2 \cdots \text{Ti}3$) sowie 4.101(1) Å ($\text{Ti}1 \cdots \text{Ti}3a$) in **2** zeigen, liegen keine bindenden $\text{Ti}-\text{Ti}$ -Wechselwirkungen vor. Spezifische intermolekulare (schwach bindende) $\text{Ti}-\text{Ti}$ -Wechselwirkungen scheinen sich jedoch in TiS_2Bu anzudeuten. Hier sind die stereochemisch aktiven inerten Elektronenpaare von $\text{Ti}2$ und $\text{Ti}4$ (Abb. 2) in Kanälen der Kristallstruktur eng benachbart, wobei jedes $[\text{Ti}_8(\text{StBu})_8]$ -Molekül mit vier weiteren über $\text{Ti}2 \cdots \text{Ti}2'$ - und $\text{Ti}4 \cdots \text{Ti}4'$ -Abständen von 3.864(3) bzw. 3.749(2) Å in Kontakt steht.

Die $[\text{Ti}_5(\text{SPh})_6]^{2-}$, $[\text{Ti}_7(\text{SPh})_6]^{2-}$ und $[\text{Ti}_8(\text{StBu})_8]^-$ -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^[16]; Thallium(I)-dithiocarbamate TiS_2CNR_2 enthalten zweikernige bipyramidal $[\text{TiS}_4\text{Ti}]$ -Käfige mit quadratisch-pyramidaler Ti -Koordination, die je nach Rest R variabel über schwache $\text{Ti}-\text{S}$ -Bindungen zu polymeren Strukturen assoziiert sind^[17]; ähnlich liegen in den Strukturen des Thallium(I)-DL-cysteinats $[\text{Ti}(\text{D,L-CysH})]$ ^[18] und des Thallium(I)-tri-tert-butoxysilanthiolats $[\text{TiSi}(\text{O}i\text{Bu})_3]$ ^[19] zweikernige $[\text{TiO}_2\text{S}_2\text{Ti}]$ -Käfige vor.

Bemerkenswerte strukturelle Parallelen bestehen zwischen den hepta- und pentanuclaren Thallium(I)-thiolat-Käfigen und einigen Käfig-Anionen der homoleptischen Thiolate von Cu^I und Ag^I , z.B. $[\text{M}_4(\text{SR})_6]^{2-}$, $[\text{M}_5(\text{SR})_6]^-$ und $[\text{M}_5(\text{SR})_7]^{2-}$ ^[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 Röhren zu einer Suspension von 1.17 g (2.5 mmol) Ti_2CO_3 in 30 mL absolutem MeCN getropft. Nach mehrätigem Röhren 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: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 421(s), 320(m), 152(sh), 105(vs); IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 419(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 NaS₂Bu (dargestellt aus 2.6 mL tBuSH und 96 mg Na) in 30 mL MeOH gegeben. Weiterverarbeitung wie TiSPh. TiS₂Bu wird bei –20 °C in Form gelber nadelförmiger Kristalle erhalten. Ausbeute 40%; korrekte Elementaranalyse. Raman-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 410(w), 391(w), 323(m) 169(sh), 120(s); IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 362(m), 340(m), 324(w), 288(s), 260(w), 241(m), 180(vs), 132(vs), 120(vs), 104(w).
- [5] *Kristalldaten:* Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszählern, $2\theta - \theta$ -Scan, $T = 143$ K, empirische Absorptionskorrekturen. TiSPh 1: kubisch, Raumgruppe P₂3, $a = 19.943(3)$ Å, $V = 7931.8$ Å³, $Z = 48$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.15$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 248$ cm⁻¹, Kristalldimensionen 0.23 × 0.27 × 0.12 mm³, $2\theta_{\text{max.}} = 48^\circ$, 2298 unabhängige Reflexe, $R(F_w) = 0.060$ (0.055) für 1659 Reflexe mit $F_w \geq 3.92\sigma(F_w)$. TiS₂Bu 2: triklin, Raumgruppe P₁, $a = 11.490(3)$, $b = 11.490(3)$, $c = 12.698(4)$ Å, $\alpha = 108.31(3)$, $\beta = 91.23(2)$, $\gamma = 116.99(3)$ °, $V = 1391.3$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.80$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 235.4$ cm⁻¹, Kristalldimensionen 0.13 × 0.21 × 0.10 mm³, $2\theta_{\text{max.}} = 48^\circ$, 4403 unabhängige Reflexe, $R(F_w) = 0.060$ (0.056) für 3496 Reflexe mit $F_w \geq 3.92\sigma(F_w)$. EXTL- und SHELXTL-Programme. Strukturlösung mit direkten Methoden. Kleinstc-Quadrat-Anpassung (anisotrop, C bei TiSPh isotrop, H-

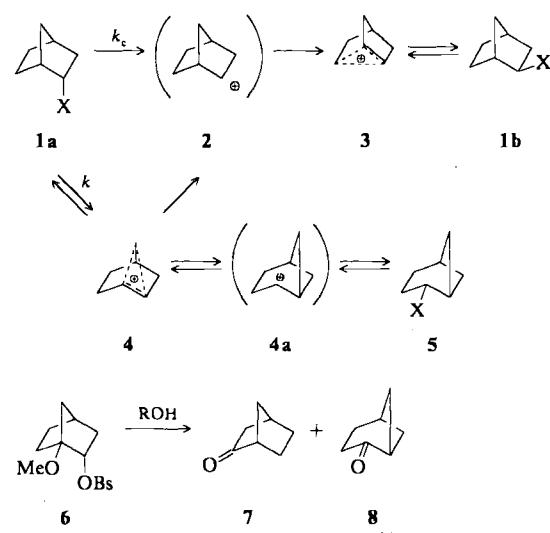
Atom auf idealisierten Positionen isotrop mit $U(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq.}}(\text{C})$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter 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. Pritzlow, P. Jennische, R. Hesse, *ibid.* **A 29** (1975) 60; f) E. Elswig, 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 Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **531** (1985) 147.
- [10] Beispieleweise: 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 Söllenböhmer

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**) stehen daher nur wenige Beispiele



Schema 1.

von Norbornyl-Norpiny-Umlagerungen (**1** → **5**) gegenüber. Letztere nutzen a) die gute Abgangsgruppe Stickstoff ($X = \text{N}_2^+$), 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. Söllenböhmer
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1