

Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden gelöst. Die Verfeinerung nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix konvergierte bei  $R(R_w) = 0.040$  (0.037) und  $GOF = 1.75$ . Es wurden Neutralatom-Streufaktoren verwendet; die anomale Dispersion wurde für alle Nicht-Wasserstoffatome berücksichtigt. Wasserstoffatome wurden auf berechnete Positionen gesetzt. Abschließende Verfeinerungszyklen basierend auf  $|F|$  mit 2889 Beobachtungen ( $I > 3\sigma(I)$ ) und 272 Variablen ließen auf eine Restelektronendichte von  $0.35 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$  schließen. Alle Berechnungen wurden mit dem TEXSAN-Kristallographiepaket durchgeführt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Eingegangen am 28. April 1995 [Z 7941]

**Stichworte:** Komplexe mit Phosphorliganden · Mehrfachbindungen · Molybdänverbindungen · Phosphorverbindungen · Wolframverbindungen

- [1] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756.
- [2] K.-Y. Shih, K. Totland, S. W. Seidel, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12 103.
- [3] J. S. Murdzek, R. R. Schrock, *High Oxidation State Alkylidyne Complexes*, VCH, New York, **1988**.
- [4] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104.
- [5] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, J. W. Pasterczyk, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *133*, 17.
- [6] *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, New York, **1990**.
- [7] M. H. Chisholm, K. Folting, J. W. Pasterczyk, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3057.
- [8] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, Nr. 18.
- [9] S. M. Rocklage, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Organometallics* **1982**, *1*, 1332.
- [10] W. Plass, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2275.
- [11] J. Manna, R. J. Kuk, R. F. Dallinger, M. D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9793.
- [12] R. R. Schrock, K.-Y. Shih, D. A. Dobbs, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6609.

## Ein einfacher Zugang zu $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Benzodiphospholen

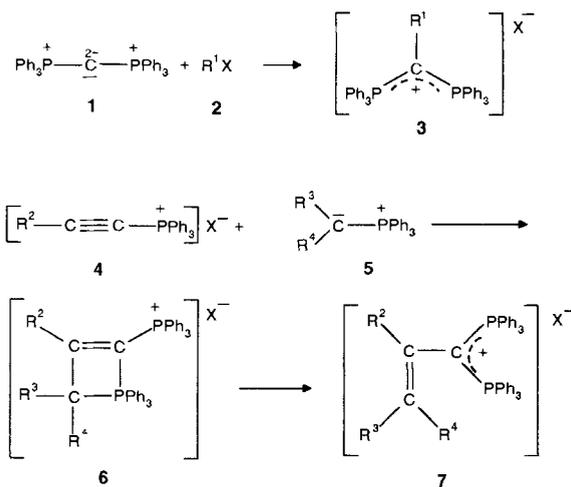
Hans Jürgen Bestmann\*, Helmut Paul Oechsner, Lothar Kisielowski, Claudia Egerer-Sieber und Frank Hampel

Professor Manfred Regitz zum 60. Geburtstag gewidmet

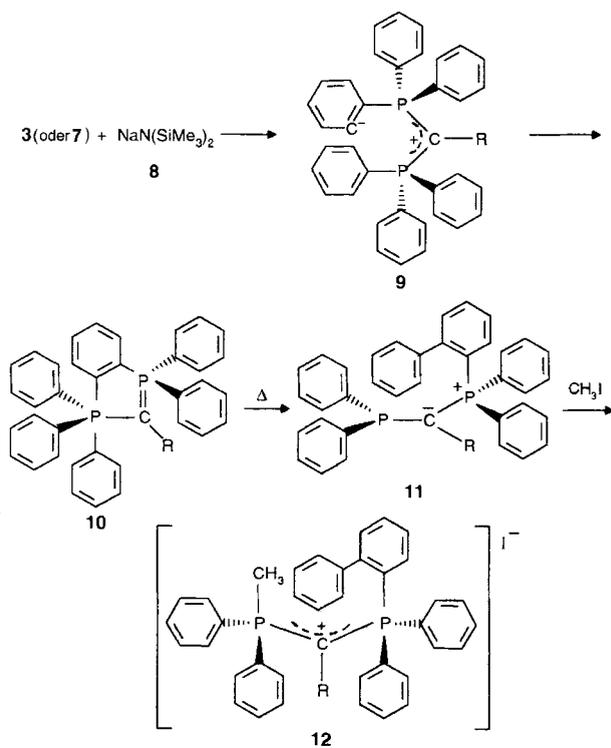
Diphosphaheterocyclen, die ein fünffach und ein vierfach koordiniertes Phosphoratom als Teil einer PCP-Einheit enthalten, waren bisher nicht bekannt. Wir fanden nun einen einfachen Weg zu  $1,1,1,3,3$ -Pentaphenyl- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Benzodiphospholen **10**, den ersten Verbindungen mit diesem Strukturmerkmal.

Aus Hexaphenylcarbodiphosphoran **1**<sup>[1]</sup> entstehen mit Halogenverbindungen **2** die Salze **3** der  $1,3$ -Diphosphaallyl-Kationen<sup>[2]</sup>. Zur gleichen Verbindungsklasse gelangt man, wenn man Alkyllylphosphoniumsalze **4** mit Phosphoniumyliden **5** (mit Ausnahme von  $R^2 = R^3 = H$ ) umsetzt. Dabei wird das Durchlaufen einer Cycloadditionszwischenstufe **6** angenommen, die sich zu **7** öffnet<sup>[3]</sup>.

[\*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. H. P. Oechsner, Dr. L. Kisielowski, Dipl.-Chem. C. Egerer-Sieber, Dr. F. Hampel  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
Telefax: Int. + 9131/85-6864  
E-mail: bestmann@organik.uni-erlangen.de



Setzt man **3** oder **7** mit Natriumhexamethyldisilanzid **8** in Benzol oder Pyridin um, so bilden sich die  $1,1,1,3,3$ -Pentaphenyl- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Benzodiphosphole **10**, die in  $1,3$ -Stellung zueinander ein fünffach und ein vierfach koordiniertes Phosphoratom im Ring enthalten. Das Kohlenstoffatom zwischen den beiden P-Atomen hat Ylid-Charakter.



Offensichtlich wird primär aus der *o*-Stellung eines der sechs Phenylringe von **3** oder **7** ein Proton abstrahiert<sup>[4]</sup>. Das so entstehende Zwitterion **9** schließt den Ring zu **10** unter Bildung einer CP-Bindung. Dabei entsteht eine trigonale Bipyramide mit fünfbindigem Phosphor als Zentralatom, in der der neueingetretene Ligand nach den Regeln über den Ein- und Austritt beim wechselseitigen Übergang von tetra- und pentavalentem Phosphor<sup>[5]</sup> in apikaler Position stehen sollte. Eine Pseudorotation des *a,e*-stehenden Fünfringes sollte sehr erschwert sein, da der ylidische Ligand als Elektronendonator die äquatoriale Position bevorzugt<sup>[6]</sup>. Für **10a** ( $R = CH_3$ ) konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden<sup>[7]</sup> (Abb. 1).

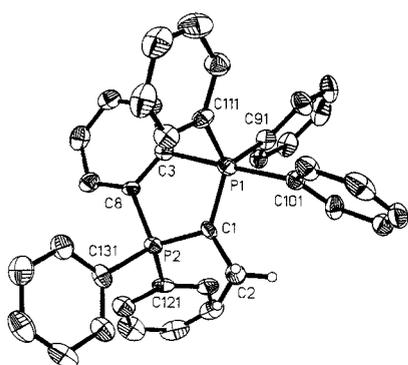


Abb. 1. Struktur von **10a** ( $R = \text{CH}_3$ ) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel ( $^\circ$ ): C1-C2 150.9(9), C1-P1 176.2(6), C1-P2 171.7(6), P1-C3 198.8(7), P1-C111 185.1(6), P1-C91 188.6(7), P1-C101 197.7(7), C3-C8 138.5(9), P2-C8 180.0(6), P2-C131 182.1(7), P2-C121 182.5(7); P1-C1-P2 116.9(4), C1-P1-C101 90.9(3), C1-P1-C91 124.6(3), C1-P1-C111 120.3(3), C1-P1-C3 90.8(3), C91-P1-C101 88.6(3), C91-P1-C111 115.0(3), C3-P1-C111 87.2(3), C2-C1-P1 128.4(5), C2-C1-P2 89.6(3), C1-P2-C8 103.4(3), C1-P2-C131 114.6(3), C1-P2-C121 114.6(3), C8-P2-C131 110.7(3), C121-P2-C131 104.6(3), P1-C3-C8 119.9(5), P2-C8-C3 109.0(5), C3-P1-C101 178.0(3) [7].

Man erkennt in dem Molekül eine fast ideale trigonale Bipyramide, in der wie erwartet die nucleophil gebildete neue CP-Bindung – die den Fünfring schließt – apikal und das ylidische C-Atom äquatorial angeordnet sind. Die P1-C1-Bindung ist mit 1.762 Å erheblich kürzer als die beiden anderen äquatorialen CP-Bindungen (1.851 und 1.886 Å). Sie ist jedoch länger als die C1-P2-Bindung (1.717 Å). Der Fünfring steht senkrecht zur äquatorialen Ebene und ist erwartungsgemäß verzerrt, jedoch weitgehend eben. C2 liegt in der Ebene des Fünfringes (Summe der Winkel um C1 = 357.8 $^\circ$ ). Man darf daher davon ausgehen, daß das ylidische Elektronenpaar als  $\pi$ -Donor zu dieser Ebene senkrecht steht, d. h. es liegt in der äquatorialen Ebene. Dies entspricht den von R. Hoffmann et al.<sup>[6]</sup> durchgeführten Berechnungen zur Molekülorbitaltheorie des pentavalenten Phosphors. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Signale des pentakoordinierten P-Atoms für die Verbindungen **10**, die man aus **3** erhält, als Dublett bei  $\delta = -80$  bis  $-81$  und die des tetrakoordinierten P-Atoms als weiteres Dublett bei  $\delta = +10.0$  bis  $+11.5$  mit  $^2J(\text{P,P}) = 93$ – $95$  Hz. Die analogen Werte für die aus **7** gewonnenen Verbindungen **10** liegen bei  $\delta = -81$  bis  $-83$  bzw.  $\delta = +3.5$  bis  $+5.5$ ,  $^2J(\text{P,P}) = 94$ – $102$  Hz. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **10** zeigen von  $-60$  bis  $+40$  °C keine Temperaturabhängigkeit. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **10a** gibt die  $\text{CH}_3$ -Gruppe Anlaß zu einem Doppeldublett bei  $\delta = 1.1$  mit  $^2J(\text{P,H}) = 12$  und  $16$  Hz. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **10a** erscheint das C-Atom der gleichen Gruppe ebenfalls als Doppeldublett bei  $\delta = 12.4$  mit  $^2J(\text{P}\sigma^2\text{C}) = 15$  Hz und  $^2J(\text{P}\sigma^4\text{C}) = 7$  Hz (bestimmt über  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Satelliten). Das Signal des quartären C-Atoms konnte nicht gefunden werden.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über einige von uns hergestellten  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Benzodiphosphole **10**.

Erhitzt man die Verbindungen **10** in siedendem Benzol (5 d) oder Toluol (8 h), so findet eine Umlagerung unter Phenylwanderung und Bildung eines Biphenylrestes am ylidischen P-Atom zu **11** statt, das nunmehr ein dreibindiges und ein vierbindiges Phosphoratom enthält, wobei letzteres wiederum zu einer Ylidgruppierung gehört<sup>[8]</sup>. Für **11a** ( $R = \text{CH}_3$ ) wurde die Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert<sup>[9]</sup>.

Wir nehmen an, daß die Phosphoran-Phosphan-Umlagerung<sup>[10]</sup> eine aa-cheletrope Reaktion ist, die durch diaxialen Bindungsbruch an der trigonalen Bipyramide von **10** und gleichzeitige Bildung des o-Biphenylsystems verläuft. Nach R. Hoff-

Tabelle 1.  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Benzodiphosphole **10a–e** aus **3a–c** oder **7d, e** und Natriumhexamethyldisilazanid **8**. a,  $R = \text{CH}_3$ ; b,  $R = \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ ; c,  $R = \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ; d,  $R = \text{PhC}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ ; e,  $R = \text{H}_3\text{CSC}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ .

Edukt	Produkt	Ausb. [%]	Schmp. [°C] [a]	$^{31}\text{P}$ -NMR in $\text{CDCl}_3$ [b]		
				$\text{P}\sigma^5$	$\text{P}\sigma^4$	$J(\text{P,P})$ [Hz]
<b>3a</b>	<b>10a</b>	75	145–147	–80.3	+11.1	94.6
<b>3b</b>	<b>10b</b>	80	120–122	–80.5	+11.3	94.6
<b>3c</b>	<b>10c</b>	95	123–126	–80.2	+10.0	93.1
<b>7d</b>	<b>10d</b>	81	114–116	–82.5	+4.0	102.2
<b>7e</b>	<b>10e</b>	67	133–135	–81.8	+5.5	102.2

[a] Zersetzung. [b]  $\delta$ -Werte.  $\sigma$  bezeichnet die Anzahl der Bindungen.

mann sind thermische cheletrope Reaktionen am pentavalenten Phosphor mit e,e- und einem a,a-Bruch erlaubt, solche mit a,e-Bindungsspaltung verboten<sup>[6]</sup>. Da wir kein Biphenyl bei der thermischen Behandlung von **10** fanden, dürften die Ringspannung und die sterische Überlastung des Fünfringes in **10** für die ausschließlich auf dem a,a-Weg verlaufende Umlagerung ausschlaggebend sein. Andere Mechanismen können grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden. Bei einer ESR-spektroskopischen Untersuchung der Umlagerung konnten keine Radikale nachgewiesen werden.

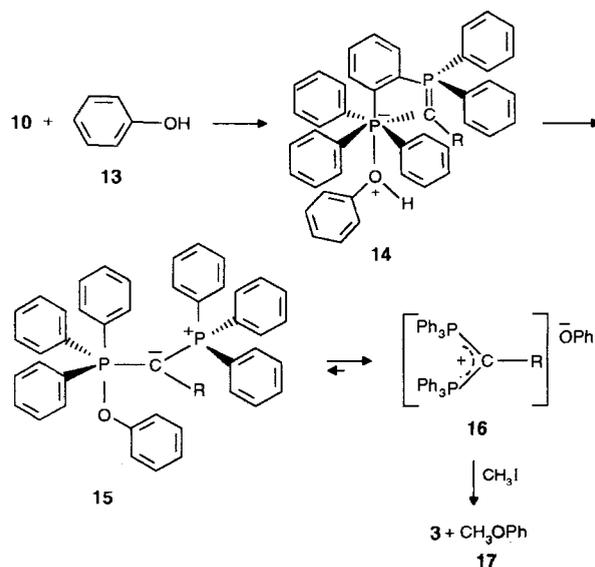
In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **11** erscheinen zwei Dubletts mit  $\delta = +2$  bis  $-6$  für das tri- und  $\delta = +20$  bis  $+27$  für das tetrakoordinierte P-Atom mit einer geminalen Kopplungskonstante  $^2J(\text{P,P}) = 175$ – $200$  Hz. Tabelle 2 gibt Auskunft über einige Beispiele.

Tabelle 2. Biphenyl-2-yl-[1-(diphenylphosphanyl)alkyliden]diphenylphosphoran **11a–d** durch thermische Umlagerung von **10a–d**.

Produkt	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	$^{31}\text{P}$ -NMR in $\text{CDCl}_3$ [a]		
			$\text{P}\sigma^3$	$\text{P}\sigma^4$	$J(\text{P,P})$ [Hz]
<b>11a</b>	75	142	+2.5	+26.5	200
<b>11b</b>	75	155	+2.2	+26.4	179
<b>11c</b>	70	157	–0.2	+27.1	185
<b>11d</b>	82	163	–5.9	20.5	197

[a]  $\delta$ -Werte.  $\sigma$  bezeichnet die Anzahl der Bindungen.

Läßt man die Verbindung **10** als Suspension in Benzol in überschüssigem Phenol oder Kresol ca. 6 Tage rühren, so bildet sich ein Öl. Gibt man dazu Methyljodid, so erhält man die Salze



3 (X = I) zurück. Weiterhin entsteht Anisol **17**, so daß wir dem Öl die Struktur **16** zuordnen. Führt man die Reaktion mit Hexadeuteriophenol durch, so läßt sich durch FDMS- und NMR-Experimente (<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-Kopplung) der Einbau eines Deuteriumatoms in *o*-Position in einen Phenylring des gebildeten Salzes **3** nachweisen.

Bei der Reaktion von **10** mit HCl bilden sich mehrere, bisher nicht aufgeklärte Reaktionsprodukte, unter denen **3** nicht nachzuweisen ist (<sup>31</sup>P-NMR). Setzt man **10** mit Methyljodid um, so kann man nach mehrtägigem Rühren wenig des Diphosphaallylkationiodids **12 a** (R = CH<sub>3</sub>) isolieren, das man auch aus **11 a** mit Methyljodid erhält<sup>[11]</sup>. Wir glauben daher nicht, daß die Bildung von **16** aus **10** und **13** über den primären Austritt eines Phenyl-Anions aus der apikalen Position von **10** verläuft. Wir neigen vielmehr zu folgender Annahme: Primär bildet sich eine hexakoordinierte Spezies **14**<sup>[12]</sup>; bei der Öffnung des Heteroringes entsteht eine anionische Phenylgruppe, die das phenolische Proton unter Bildung von **15** übernimmt. **15** geht seinerseits in **16** über<sup>[13]</sup>. Mit Methyljodid bilden sich daraus **3** (X = I) und Anisol **17**.

Experimentelles

Synthese von **10**: 510 mg (2.8 mmol) **8** und 2.0 mmol **3** oder **7** werden in 8 mL wasserfreiem Pyridin gelöst. Nach 6 d Rühren unter Lichtausschluß saugt man das Produkt **10** ab, wäscht je zweimal mit 5 mL wasserfreiem Pyridin und 5 mL wasserfreiem Petrolether und trocknet 24 h bei Raumtemperatur im Hochvakuum.

Eingegangen am 12. April 1995 [Z 7888]

**Stichworte:** Benzodiphosphole · Diphosphaallyl-Kationen · Phosphorverbindungen · Umlagerungen

[1] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3539–3540; vgl. auch H. Schmidbaur, *Nachr. Chem. Tech.* **1979**, *27*, 620.  
 [2] H. J. Bestmann, H. P. Oechsner, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 861–865.  
 [3] H. J. Bestmann, L. Kisielowski, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *23*, 3301–3304.  
 [4] Zur *o*-Metallierung von Phosphoniumsalzen, Phosphinimininen und Phosphoniumyliden vgl. D. Seyferth, M. A. Eisert, J. K. Heeren, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 101–108; G. Wittig, G. Geissler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44–57; H. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2563–2566; J. C. Baldwin, W. C. Kaska, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 686–691; C. G. Stuckwisch, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1173–1178; B. Schaub, T. Jenny, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4097–4100; B. Schaub, M. Schlosser, *ibid.* **1985**, *26*, 1623–1626.  
 [5] D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi, P. Gillespie, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 99–127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 91–119.  
 [6] R. Hoffmann, J. M. Howell, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3047–3058.  
 [7] Röntgenstrukturanalyse von **10 a** (R = CH<sub>3</sub>): C<sub>38</sub>H<sub>32</sub>P<sub>2</sub>; M = 550.58; triklin; Raumgruppe P1; a = 9.007(5), b = 11.51(7), c = 16.234(9) Å, α = 71.40(5), β = 109.68(3), γ = 85.01(5)°; V = 1581(2) Å<sup>3</sup>, Z = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1.131 Mg/m<sup>3</sup>, F(000) = 556, T = 200(2) K. Die Datensammlung erfolgte auf einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer Nicolet R3mV mit graphitmonochromatisierter MoKα-Strahlung (λ = 0.71073 Å) im Bereich 4.0° ≤ 2θ ≤ 52.0°; ω-scan-Modus (6552 Reflexe gemessen, davon 6210 unabhängig und 2902 mit I > 2σ(I)). Strukturlösung mit Direkten Methoden SHELXTL Plus V4.11. Die Verfeinerung erfolgte mit voller Matrix nach F<sup>2</sup> nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL93, G. M. Sheldrick, Göttingen, 1993). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und als Reitermodell isotrop verfeinert. 389 verfeinerte Parameter; R-Werte: R1 = 0.0931 (I > σ(I)), wR2 = 0.4148 (alle Daten) mit R1 = Σ|F<sub>o</sub> - F<sub>c</sub>|/ΣF<sub>o</sub> und wR2 = Σwσ(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>/Σw(F<sub>o</sub><sup>20-3</sup>); maximale/minimale Restelektronendichte: 0.893/-0.671 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.  
 [8] [1-(Diphenylphosphanyl)alkyliden]triphenylphosphorane wurden von Issleib et al. durch Umyldierung aus Alkylidentriphenylphosphoranen und Chlordiphenylphosphan hergestellt: K. Issleib, R. Lindner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 40–52.  
 [9] Die Struktur von **11 a** bietet keinerlei Besonderheiten; sie wird an anderer Stelle publiziert. Siehe F. Hampel, H. J. Bestmann, H. P. Oechsner, C. Egerer-Sieber, *Z. Kristallogr.*, im Druck.

[10] D. Hellwinkel, W. Lindner, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1497–1505.  
 [11] **12 a**: Schmp. 143 °C; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 31 °C, TMS): δ = 1.6 (dd, als t erscheinend, <sup>3</sup>J(P,H) = 15 Hz, 3H, CCH<sub>3</sub>), 1.65 (dd, <sup>2</sup>J(P,H) = 12 Hz, <sup>4</sup>J(P,H) = 1.5 Hz, 3H, PCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 31 °C, TMS): δ = 0.5 (dd, als t erscheinend, <sup>1</sup>J(P,C) = 119 Hz, 1C, PCP), 14.5 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 60 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 5 Hz, 1C, PCH<sub>3</sub>), 16.5 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 4.6 und 1.5 Hz, 1C, CCH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 31 °C, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>): δ = 24.3 (dd, <sup>2</sup>J(P,P) = 55 und 101 Hz, 2P, PCP).  
 [12] Vgl. F. Ramirez, K. Tasaka, N. B. Desai, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 751–755; D. Hellwinkel, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *109*, 1–64.  
 [13] Vgl. dazu H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Buchner, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1238–1250.

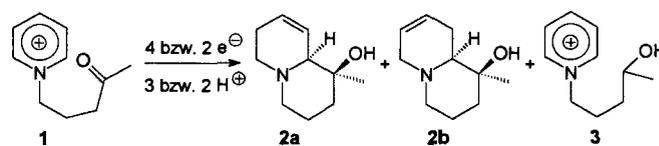
**Diastereoselektive kathodische Cyclisierung von 1-(4- und 1-(3-Oxoalkyl)pyridinium-Salzen zu Chinolizidin- bzw. Indolizidin-Derivaten\*\***

Rüdiger Gorny, Hans J. Schäfer\* und Roland Fröhlich  
 Professor Hans Jürgen Bestmann zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Reaktivitätsumpolung durch Elektronenübertragung hat sich zu einem leistungsfähigen Syntheseprozess für Cyclisierungen entwickelt. Dazu wird in acyclischen Molekülen mit zwei funktionellen Gruppen gleicher Reaktivität eine dieser Gruppen reaktiv oder oxidativ umgepolt und damit die intramolekulare CC-Verknüpfung eingeleitet. Die Elektrode hat sich dafür als nützlich Reagens erwiesen, was durch eine Vielzahl von Cyclisierungen an der Anode<sup>[1]</sup> und Kathode<sup>[2]</sup> dokumentiert ist.

Aceton und Pyridin lassen sich kathodisch in saurem Elektrolyten zu Tetrahydropyridylalkylalkoholen kuppeln<sup>[3–5]</sup>. Wir berichten hier über eine intramolekulare Version dieser CC-Verknüpfung, die einen einfachen Zugang zu Heterobicyclen eröffnet. Als Edukte wählten wir Oxoalkylpyridiniumhalogenide, die durch nucleophile Substitution von Halogenketonen mit Pyridin rasch zugänglich sind und in denen das Aren durch die Quaternisierung des Stickstoffs für die Reduktion zusätzlich aktiviert ist.

I wurde in 68 % Ausbeute aus Pyridin und 5-Chlorpentan-2-on erhalten<sup>[6]</sup>. Die potentialkontrollierte Elektrolyse von **1** in einer geteilten Zelle bei -1.37 V (gegen gKE) in 10proz. wäßriger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert nach einem Stromverbrauch von 18 F mol<sup>-1</sup> 12 % **2 a**, **b** im Verhältnis 1.3:1.0 und 28 % **3**<sup>[7]</sup>; gleichzeitig wird eine starke Wasserstoffentwicklung beobachtet. Bei einer Elektrolyse mit einem Ladungsverbrauch von 4 F mol<sup>-1</sup> werden 9 % **2 a**, **b** (a:b = 1.3:1.0) erhalten.



[\*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dr. R. Gorny, Dr. R. Fröhlich<sup>(+)</sup>  
 Organisch-chemisches Institut der Universität  
 Corrensstraße 40, D-48149 Münster  
 Telefax: Int. + 251/839772  
 E-mail: schafeh@uni-muenster.de  
 [†] Röntgenstrukturanalysen  
 [\*\*] Elektroorganische Synthese, 61. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie mit einem Promotionsstipendium an R. G. und vom Graduiertenkolleg „Hochreaktive Mehrfachbindungssysteme“ gefördert. – 60. Mitteilung: B. Klotz-Berendes, H. J. Schäfer, M. Grehl, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 218–220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 189–191.