

Für die Struktur der neuen Verbindung (2) kam sowohl die Ausbildung eines Bromo- und eines Phenylcarbinliganden unter Beibehaltung der Rhenium-Rhenium-Bindung als auch die Verknüpfung zweier Tetracarbonylrhenium-Fragmente über eine Bromo- und eine Phenylmethylidin-Brücke in Frage. Die Röntgen-Strukturanalyse [956 unabhängige Reflexe („Syntex P21“); Lösung mit „Syntex XTL“ ($R_1=0.057$)] des Komplexes verifiziert die zweite Alternative, insbesondere den brückenbildenden C_6H_5C -Liganden mit sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoffatom (vgl. Abb. 1). Zellparameter: Raumgruppe P21/c; $a=1330.9$, $b=1083.9$, $c=1817.1$ pm; $\beta=134.6^\circ$; $V=1866.1 \cdot 10^6$ pm³; $Z=4$; $d_{\text{ber}}=2.725$ g cm⁻³.

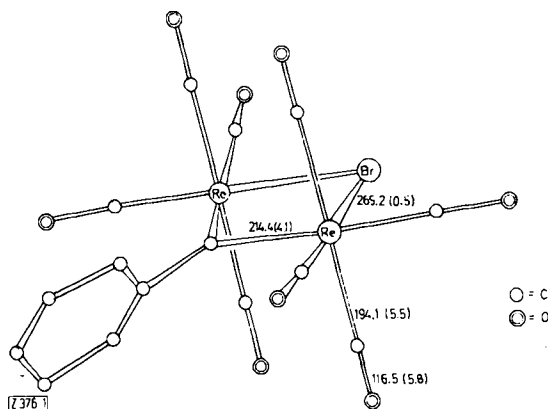


Abb. 1. Molekülstruktur von $Re_2(CO)_8(C_6H_5C)Br$ (2).

Der viergliedrige $ReBrReC$ -Ring in (2) unterscheidet sich von den in Bis(μ -trimethylsilylmethylidin)-tetrakis(trimethylsilylmethyl)diniob^[3] und Di- μ -ethoxycarbonylmethylidin-bis(tetracarbonylmangan)^[4] gefundenen MCMC-Ringen auch dadurch, daß die erstmals einfach vorhandene Methylidin-Brücke zwischen den beiden Koordinationszentren einen heteroatomfreien Substituenten aufweist. Der $Re-C$ -Abstand beträgt 214.4(4.1) pm, ist also um 14 pm kürzer als eine berechnete $Re-C$ -Einfachbindung (Kovalenzradien: $Re=151$ pm^[5], $C=77$ pm). Wie erwartet, ist der $Re-Br$ -Abstand länger als in Re_3Br_9 (254.3 pm, Rhenium als Re^{3+} ^[6]), mit 265.2(0.5) pm entspricht er der Summe der Einfachbindungsradien ($Br=114$ pm). Beide Brückenatome befinden sich ungefähr in der Ebene der äquatorialen Carbonylgruppen. Der Phenylring ist gegenüber dieser Ebene um 72° verdreht.

Die Ergebnisse der Totalanalyse sowie IR-, 1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und massenspektroskopischer Untersuchungen sind mit diesem Befund in Einklang. – Im IR-Spektrum (in n-Hexan) der Verbindung (2) treten im Bereich der ν_{CO} -Schwingungen vier Banden bei 2081 m, 2023 sst, 2013 st und 1953 st cm⁻¹ auf. – Bei der 1H -NMR-Messung beobachtet man für die Phenylprotonen zwei Multipletts im Intensitätsverhältnis 3:2 bei 7.50 und 6.84 ppm (in CD_2Cl_2 , $-20^\circ C$, int. TMS). – Das 1H -entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum (in CD_2Cl_2 , $-20^\circ C$, bez. auf $CD_2Cl_2=54.16$ ppm) enthält insgesamt sieben Signale: vier im Carbonyl-, drei im Aromatenbereich. Das Signal bei 201.20 ppm ordnen wir dem Brückenkohlenstoffatom zu, den Carbonylkohlenstoffatomen drei Signale bei 186.85, 186.10 und 185.88 ppm, den Phenylkohlenstoffatomen die übrigen bei 129.78, 127.84 und 110.69 ppm. – Im Massenspektrum erscheint das Molekül-Ion bei $m/e=768$ (bez. auf ^{187}Re und ^{81}Br , Ionenquelle TO4, 50 eV).

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff und mit getrockneten (Na, P_4O_{10}) sowie N_2 -gesättigten Lösungsmitteln auszuführen. – 1.00 g (1.34 mmol) (1) und 0.72 g (1.34 mmol) Al_2Br_6 werden bei $-30^\circ C$ in 10 ml Toluol 30 min gerührt. Bei $-70^\circ C$

wird unverbrauchtes Al_2Br_6 mit Methanol zersetzt und die Lösung dekantiert. Der Komplex (2) im Rückstand wird durch Chromatographie in Methylenchlorid/Pentan an Kieselgel gereinigt und aus Methylenchlorid/Diethylether umkristallisiert: Schwarze Kristalle, Zersetzung oberhalb $108^\circ C$; Ausbeute 0.5 g (49 %).

Eingegangen am 22. Dezember 1975 [Z 376]

CAS-Registry-Nummern:

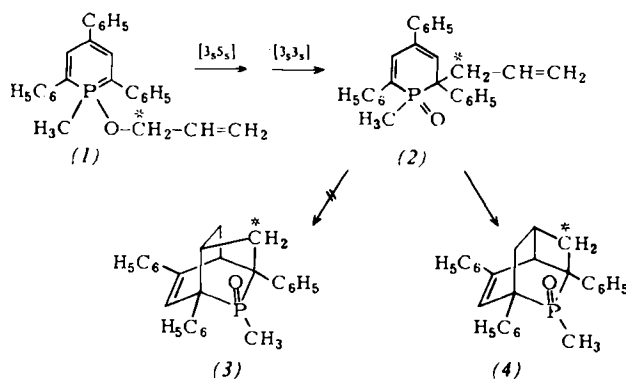
$Re_2(CO)_8(C_6H_5C)Br$: 38855-78-6 / Al_2Br_6 : 18898-34-5 / $Re_2(CO)_8(C_6H_5C)Br$: 58384-14-8.

- [1] Übergangsmetall-Carben-Komplexe, 87. Mitteilung. – 86. Mitteilung: H. Brunner, J. Doppelberger, E. O. Fischer u. M. Lappus, J. Organometal. Chem., im Druck.
- [2] E. O. Fischer, E. Offhaus, J. Müller u. D. Nöthe, Chem. Ber. 105, 3027 (1972).
- [3] F. Huq, W. Mowat, A. C. Skapski u. G. Wilkinson, Chem. Commun. 1971, 1477.
- [4] W. A. Herrmann, Angew. Chem. 86, 895 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 812 (1974).
- [5] N. I. Gapotchenko, N. V. Alekseev, N. E. Kolobova, K. N. Anisimov, I. A. Ronova u. A. A. Johansson, J. Organometal. Chem. 35, 319 (1972).
- [6] F. A. Cotton u. S. J. Lippard, Inorg. Chem. 4, 59 (1965).

Röntgen-Strukturanalyse von 6-Methyl-6-oxo-3,5,7-triphenyl-6 λ^5 -phosphatricyclo[3.3.1.0^{2,7}]non-3-en, dem Produkt ungewöhnlicher intramolekularer Reaktionen

Von Werner J. Seifert, Ortwin Schaffer und Karl Dimroth[*]
Professor H. H. Inhoffen zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei der Untersuchung der Umlagerungsreaktionen von Derivaten des λ^5 -Phosphorins fanden wir, daß beim Erhitzen von 1-Allyloxy-1-methyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (1) das über eine [3,5]- und nachfolgende [3,3]-Umlagerung entstehende Phospha-2,4-cyclohexadien-Derivat (2) sich in siedendem Toluol schließlich in das beständige, gut kristallisierende Produkt einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion umwandelt. Aufgrund des komplizierten 1H -NMR-Spektrums konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob es sich hierbei um das Fünfring-Derivat (3) oder das Vierring-Derivat (4) handelt^[1]. Intramolekulare [4+2]-Cycloaddukte wurden bisher bei Allyl-phenyl-ether-Umlagerungen zwar als Zwischenstufen postuliert, jedoch nicht nachgewiesen^[2]; nur bei der thermischen Umlagerung von Propargyl-phenyl-ethern wurden sie isoliert^[3]. Beim Erhitzen von 7-Allyloxy-cycloheptatrien wurde ein Gemisch tricyclischer Reaktionsprodukte verschiedener Ringgröße gefunden^[4].



[*] Prof. Dr. K. Dimroth
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, 3550 Marburg
Dr. W. J. Seifert
Z. Z. 6182 Cottle Road, 6, San Jose, Calif. 95123 (USA)
Dr. O. Schaffer
BASF AG, 6700 Ludwigshafen

Die Röntgen-Strukturanalyse des stabilen Umlagerungsprodukts [(3) oder (4)] ermöglicht nun die Entscheidung zugunsten der Alternative (4) und bestätigt zugleich, daß die beiden Umlagerungsschritte (1) → (2) suprafacial verlaufen, da sich die Oxogruppe am Phosphor auf der gleichen Seite der Ringebene befindet wie die aus (2) durch Cycloaddition neu entstandene carbocyclische Brücke.

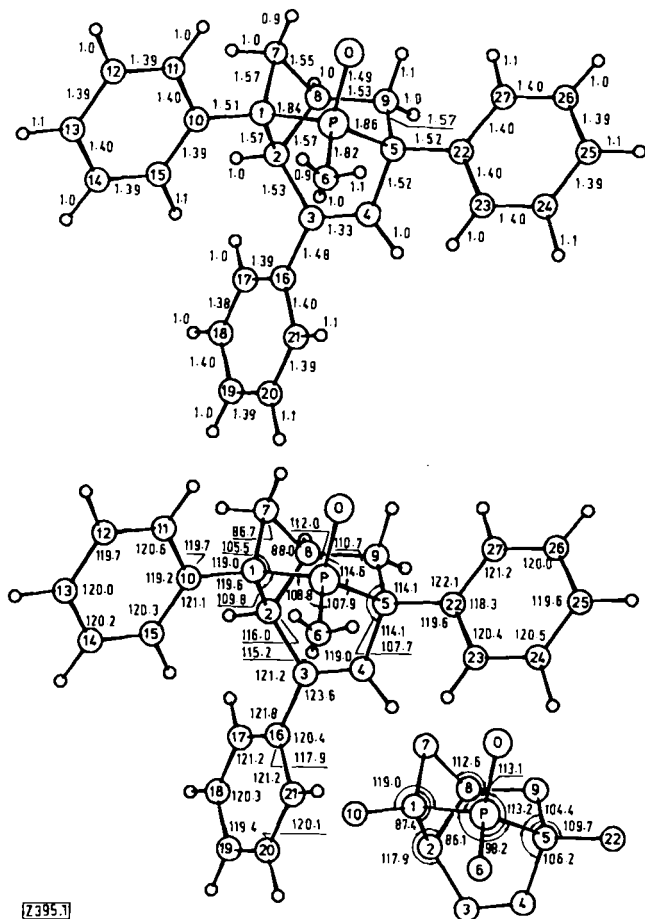


Abb. 1. Molekülstruktur von (4) mit Bindungslängen [Å] (oben) und -winkeln [°] (unten); Standardabweichungen im Mittel 0.004 Å (außer C—H: 0.04 Å) bzw. 0.3°. Die Bindungslängen sind nicht korrigiert. Atome, die nur mit einer Zahl bezeichnet sind, sind C-Atome.

(4) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1 mit $a=9.940$, $b=12.164$, $c=10.660$ Å; $\alpha=82.11$, $\beta=115.25$, $\gamma=110.25^\circ$; $Z=2$; $d_{\text{ber.}}=1.21 \text{ g cm}^{-3}$. Auf einem automatischen Nonius-Vierkreis-Diffraktometer (Mo K_α -Strahlung) wurden von einem Einkristall (ca. $0.5 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}$) 2931 unabhängige Reflexe vermessen, davon 2555 mit meßbarer Intensität, $F_o \geq \delta(F_o)$. Die Struktur wurde nach direkten Methoden (Programm MULTAN^[5]) gelöst. Aus einer E-Fourier-Synthese mit 350 phasierten Reflexen ($E \geq 1.60$) konnten die Koordinaten aller Atome (außer H) entnommen werden. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Atome P, O und C sowie mit isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome konvergierte bei $R=4.3\%$ (beobachtete Reflexe).

Das tricyclische Molekülgerüst von (4) ist konformativ starr. Bindungslängen und -winkel (vgl. Abb. 1) stimmen weitgehend mit den Werten analoger Baugruppen überein^[6]. Die Bindungswinkel des Vierrings sind kleiner als 90° ; die starke Faltung (Diederwinkel 35.6°) ist auf die gespannte Brücke zwischen C-8 und C-5 zurückzuführen.

Eingegangen am 13. Januar 1976 [Z 395]

[1] O. Schaffer u. K. Dimroth, *Angew. Chem.* 87, 136 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 112 (1975).

- [2] P. Fahrni u. H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 42, 1102 (1959); H. J. Hansen u. H. Schmid, *Chem. Ber.* 5, 111 (1969).
 [3] J. Zsindely u. H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 51, 1510 (1968).
 [4] Ch. A. Cupas, W. Schumann u. W. E. Heyd, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3237 (1970).
 [5] G. Germain, P. Main u. M. M. Woolfron, *Acta Crystallogr. A* 27, 368 (1971).
 [6] Mazar-El-Roque u. C. N. Caughlan, *Chem. Commun.* 1968, 1228; T. N. Margulis, *Acta Crystallogr.* 19, 857 (1965).

Enantioselective Wagner-Meerwein-Umlagerung in chiralen Lösungsmitteln unter hohem Druck^[**]

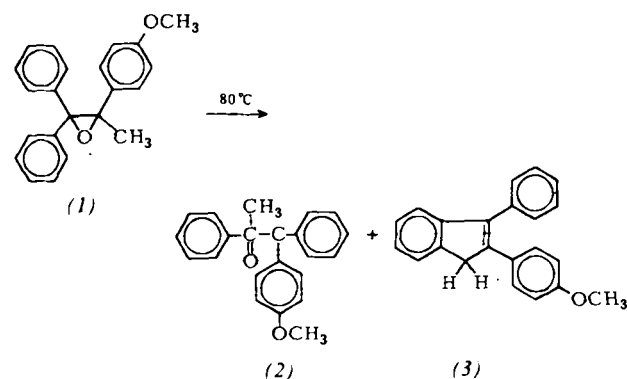
Von Hans Plieninger und H. P. Kraemer^[*]

Professor Karl Freudenberg zum 90. Geburtstag gewidmet

Es sind nur wenige enantioselective Reaktionen bekannt, die in einem chiralen Medium ablaufen, das seinerseits nicht in die Reaktion eingreift^[1]. Unser Ziel war es festzustellen, ob sich enantioselective Synthesen durch Anwendung hoher Drücke in einem chiralen Medium induzieren lassen.

Wir gingen dabei von der Tatsache aus, daß die Reaktionen, bei denen im Übergangszustand zumindest partielle Ladungen auftreten, unter hohem Druck (ca. 10^4 bar) ein stark negatives Aktivierungsvolumen haben^[2]. Diese „Elektrostriktion“ beruht auf einer verstärkten Wechselwirkung der Lösungsmittelmoleküle mit den partiell geladenen Atomen der am Übergangszustand beteiligten Moleküle. Bei Verwendung eines chiralen Lösungsmittels sowie eines Ausgangsmoleküls mit einer prochiralen funktionellen Gruppe sollten unter hohem Druck zwei diastereomere Übergangszustände entstehen, deren unterschiedlicher Energieinhalt lediglich auf der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel beruht und damit eine Funktion des Druckes sein sollte.

Wir untersuchten die Umlagerung des racemischen 1-(4-Methoxyphenyl)-1-methyl-2,2-diphenyloxirans (1) in L-(–)-Weinsäure-diethylester bei Atmosphärendruck sowie bei 10^4



bar. Das Hauptprodukt 2-(4-Methoxyphenyl)-2-phenylpropiophenon (2) konnte nach Hydrolyse des L-(–)-Weinsäureesters leicht von dem daneben entstandenen 2-(4-Methoxyphenyl)-3-phenylindene (3) durch Chromatographie abgetrennt werden. Die Strukturen von (2) und (3) wurden ¹H-NMR- und IR-spektroskopisch sowie durch Elementaranalysen gesichert. Das Verhältnis von (2) zu (3) wird durch den Druck stark zugunsten von (3) verschoben.

Die unter hohem Druck (10^4 bar) erhaltene Verbindung (2) (57 %) erwies sich als optisch aktiv; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -1.1^\circ$ ($c=3.5$;

[*] Prof. Dr. H. Plieninger und Dipl.-Chem. H. P. Kraemer
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld, 6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.