

Übersicht über Strukturen von Verbindungen mit Metall-Schwefel-Metall-Gruppen: H. Vahrenkamp, *ibid.* 87, 363 (1975) bzw. 14, 322 (1975).

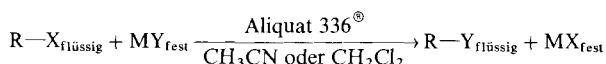
- [3] Das Spektrum wurde mit einer ^{197}Pt -Quelle (aus ^{196}Pt durch Einfang thermischer Neutronen erhalten) bei 4.2 K, normaler Transmissionsgeometrie und integrierender Zähltechnik aufgenommen (Geschwindigkeitsmessung mit einem Michelson-Interferometer). Vgl. M. P. A. Vieggers, J. M. Trooster, *Nucl. Instrum. Methods* 118, 257 (1974).
- [4] Vgl. P. G. Jones, A. G. Maddock, M. J. Mays, M. M. Muir, A. F. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1434; M. P. A. Vieggers, Thesis, University Nijmegen 1976.

Quartäre Ammoniumsalze als Katalysatoren bei nucleophilen Substitutionsreaktionen im Fest-Flüssig-Zweiphasensystem

Von Andrzej Jończyk, Maria Ludwikow und Mieczysław Makosza^[*]

Makrocyclische Polyether (Kronenether) bilden stabile Komplexe mit Alkalimetall-Kationen und machen so viele anorganische Salze in mäßig polaren Solventien löslich^[1,2]; die Anionen werden dabei nur schwach solvatisiert und zeigen hohe Reaktivität („nackte Anionen“)^[3]. Praktisch genügen 5–10 Molprozent Kronenether, um – durch kontinuierlichen Transfer der Anionen vom Festkörper in die Lösung – vollständige Umsetzung mit einem Substrat herbeizuführen^[1–3]. In Analogie zu Flüssig-Flüssig-Reaktionen mit Phasentransfer-Katalyse (PTC)^[4] sollten sich hierzu auch die viel billigeren Tetraalkylammonium(TAA)-Salze eignen.

Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen^[5] haben wir jetzt gefunden, daß lipophile TAA-Salze tatsächlich die Reaktionen anorganischer Salze im Fest-Flüssig-System zu katalysieren vermögen^[6]:



RX	MY	Solvens	t [a] [h]	Umsatz [b] [%]
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	NaOAc	CH ₃ CN	4.5 [c]	100 [d]
C ₄ H ₉ OSO ₂ CH ₃	NaOAc	CH ₃ CN	5.0	61
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	KSCN	CH ₃ CN	1.5	100 [e]
C ₄ H ₉ Br	KSCN	CH ₃ CN	2.0	98 [e]
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	KF	CH ₃ CN	25.0	30
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	KBr	CH ₃ CN	5.0	39
C ₄ H ₉ OSO ₂ CH ₃	KNO ₂	CH ₂ Cl ₂	30.0	32
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	NaCN	CH ₃ CN	10.0	88

[a] Reaktionszeit nicht optimiert. [b] Bestimmt durch GLC-Analyse. [c] Nach 1 h betrug der Umsatz 81 %. [d] Ohne Katalysator wurde ein Umsatz von ca. 10 % gefunden. [e] Mit und ohne Katalysator gleicher Umsatz.

Wird die Lösung eines Alkylhalogenids oder -methansulfonats in Acetonitril oder Dichlormethan mit einem getrockneten und pulverisierten Natrium- oder Kaliumsalz (Tabelle) im Überschuß und mit 1–3 Molprozent Aliquat 336[®] (Handelsname des technischen, nicht ganz einheitlichen Methyltrioctylammoniumchlorids) unter Rühren zum Rückfluß erwärmt, so findet nucleophile Substitution statt. Die Daten in der Tabelle bestätigen die Katalysatorwirkung der quartären Ammoniumverbindung. Daß diese nicht ganz an den Effekt von Kronenethern im gleichen System heranreicht, erklären wir mit unterschiedlichen Strukturen der Ionenpaare in Lösung (Kation-Anion-Wechselwirkung). Im Einzelfall sollte sich die Produktausbeute durch Wahl des passenden Katalysators

[*] Prof. Dr. M. Makosza, Dr. A. Jończyk, Dipl.-Chem. M. Ludwikow
Institute of Organic Chemistry and Technology,
Technical University (Politechnika)
Koszykowa 75, PL-00-662 Warszawa 10 (Polen)

und Optimierung der Reaktionsbedingungen noch stark verbessern lassen.

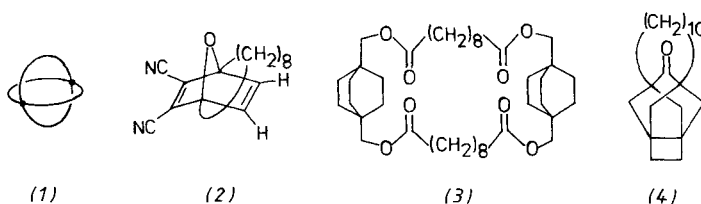
Eingegangen am 8. September 1977 [Z 848]

- [1] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* 84, 16 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 16 (1972).
- [2] G. W. Gokel, H. D. Durst, *Synthesis* 1976, 168.
- [3] C. L. Liotta, H. P. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2250 (1974).
- [4] a) C. M. Starks, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 195 (1971); b) vgl. auch E. V. Dehmlow, *Angew. Chem.* 89, 521 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 493 (1977).
- [5] C. M. Starks, R. M. Owens, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3613 (1973).
- [6] In der Patentliteratur findet man Hinweise auf durch Tetraalkylammonium-chloride katalysierte Synthesen von Isocyanaten aus Alkylhalogeniden im Zweiphasensystem Fest-Flüssig, vgl. z. B. Y. Nadachi, M. Kogura, *Jpn. Pat.* 7595289 (1975); *Chem. Abstr.* 84, 164852 (1976).

Triptycenophane – Synthese via „doppelt nichtbenzyli-sche Sulfonpyrolyse“^[1]

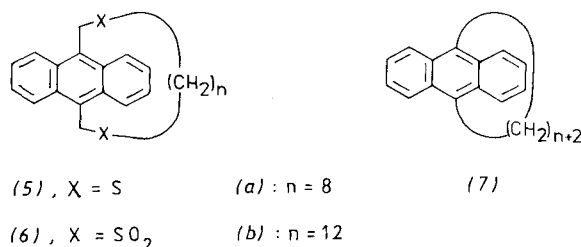
Von Fritz Vögtle und Philippe Koo Tze Mew^[*]

Das als „Paddlan“^[2] bezeichnete tricyclische Molekülgerüst (1) ist zwar oft angestrebt, jedoch erst in wenigen Einzelfällen (2), (3), (4) angenähert worden^[2a–c].



Wir beschreiben neuartige Synthesewege zu bisher unbekannten, in 9,10-Stellung mit einer Alkankette überbrückten Triptycen-Kohlenwasserstoffen (9), verwandten Diels-Alder-Addukten (10) sowie deren Stereochemie.

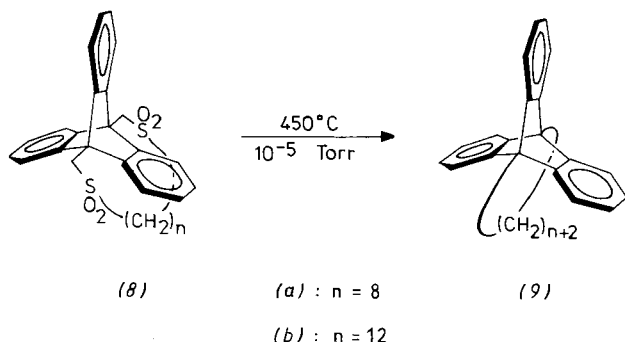
Synthesen: Ausgehend von den nach Verdünnungsprinzip-Methoden erhältlichen Dithia(9,10)anthracenophanen (5) und den daraus durch Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure dargestellten Bissulfonen (6) führt die Diels-Alder-Addition mit Benzyn in 5 % Gesamtausbeute zu den Triptycenophanderivaten (8) (vgl. Tabelle 1).



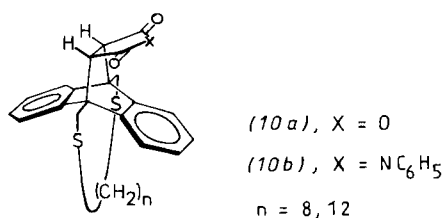
Erstaunlicherweise ergibt die „doppelt nichtbenzyli-sche Sulfonpyrolyse“^[3] – unter Rekombination der aliphatischen Brücke mit den am Brückenkopf befindlichen Methylengruppen – den Kohlenwasserstoff (9b) vom Typ des [(n+2).2.2.2]Paddlans, wenn auch mit geringer Ausbeute^[4] (vgl. Tabelle 1).

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. P. Koo Tze Mew
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

Die geplante Alternative – Synthese der $[n+2](9,10)$ Triptycophane (**9**) via Pyrolyse der Bissulfone (**6**) – gelang nur bis zur Stufe (**7**), deren Umsetzung mit Benzyn – wahrscheinlich wegen zu hoher Ringspannung – nicht zu (**9**) führte.



Auch Versuche zur Cycloaddition von Benzyn an die Bissulfide (**5**) blieben erfolglos, da hierbei die C—S-Bindung gespalten wird. Hingegen gelingt die analoge Diels-Alder-Addition



von Dienophilen wie Maleinsäureanhydrid oder *N*-Phenylmaleinimid an die Anthracenophane (**5**) zu (**10**).

Stereochemie und sterische Wechselwirkungen: In den Triptycophanen (**8a**) und (**8b**) kann das Triptyc-System nicht unter der $(\text{CH}_2)_8$ - bzw. $(\text{CH}_2)_{12}$ -Brücke hindurch rotieren. Dies geht sowohl aus dem ^1H -NMR-Spektrum hervor, das für die Aromatenprotonen zwei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 2:1 aufweist, als auch aus Kalottenmodellbetrachtungen, die zeigen, daß die Brücke zwischen zwei der drei Benzolringe eingeklemmt ist^[5]. Entsprechendes gilt auch für den Kohlenwasserstoff (**9b**), dessen UV-Absorption ($\lambda_{\text{max}} = 280, 274$ und 265 nm) gegenüber der von 9,10-Dimethyltriptyc- (276, 267, 258 nm; in Isooctan) bathochrom verschoben ist; außerdem zeigt das längstwellige Maximum eine deutlich geringere Extinktion.

Auch beim Diels-Alder-Addukt (**10**) ist – ebenso wie in (**8**) und (**9**) – die Kette fixiert, und zwar auf der dem ehemaligen Dienophil gegenüberliegenden Seite. Dieser Rückseitenangriff bei der Diels-Alder-Cycloaddition erscheint aus sterischen Gründen plausibel. Die Brücken- CH_2 -Protonen sind diastereotop und erscheinen als AB-System, wie die Newman-Projektion *A* von (**10**) verdeutlicht:

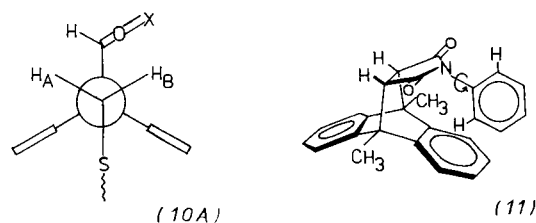


Tabelle 1. Schmelzpunkte und ^1H -NMR-Daten der synthetisierten Verbindungen [a].

	Fp [°C]	Ausb. [%]	^1H -NMR (90 MHz, δ -Werte in $\text{CDCl}_3/\text{TMS int.}$)	
			CH (Phenylen)	CH_2 (Brückenkopf)
(5a) [b]	158–160	29	8.50, 7.62 [c]	4.85 (s) [d]
(5b) [b]	108–109	24	8.47, 7.57 [c]	4.82 (s) [d]
(6a) [b]	320–322	70–90	8.54, 7.81 [c]	5.58 (s) [d]
(6b) [b]	227–229	61–80	8.48, 7.75 [c]	5.50 (s) [d]
(7a)	171–172	52	8.35, 7.46 [c]	3.78 (t) [d]
(7b)	188–200 [e]	10	8.23, 7.33 [c]	3.62 (t) [d]
(8a)	> 350 [f]	4	8.14, 7.39 (AA'BB', 8 H) 6.98 (s, 4 H)	5.02 (s) [d]
(8b)	368–370	5	8.08, 7.33 (AA'BB', 8 H) 7.02 (AA'BB', 4 H)	5.04 (s) [d]
(9b)	190–195	3	7.59 (m, 4 H), 7.07 (m, 6 H), 6.77 (m, 2 H)	3.00 (t) [d]
(10a) n = 8	198–200 [f]	2	8.14, 7.47 (m, 8 H)	4.51, 3.83 (q) [g]
(10a) n = 12	202–204 [f]	53	7.89, 7.40 (m, 8 H)	4.29, 3.76 (q) [g]
(10b) n = 8	188–190 [f]	4	8.15, 7.46 (m, 11 H) 6.50 (m, 2 H)	4.67, 3.91 (q) [g]
(10b) n = 12	199 [f]	35	7.90, 7.39 (m, 11 H) 6.50 (m, 2 H)	4.46, 3.86 (q) [g]
(11) [b]	273–274	81	7.35 (m, 11 H), 6.51 (m, 2 H)	—
(12) [b]	290–295	2	7.84, 7.06 (m, 12 H)	4.09 (s) [d]
(13a)	258–260 [f]	60	7.90, 7.34 (m, 8 H)	4.10, 3.84 (q) [g]
(13b)	236–238 [f]	40	7.30 (m, 18 H)	4.21, 4.09 (q) [g]

[a] Die Strukturen aller angegebenen Verbindungen sind durch Elementaranalyse und/oder hochaufgelöste Massenspektren und ^1H -NMR-Spektren gesichert.

[b] ^1H -NMR-Spektrum bei 60 MHz aufgenommen.

[c] AA'BB'-System (8 H).

[d] 4 H.

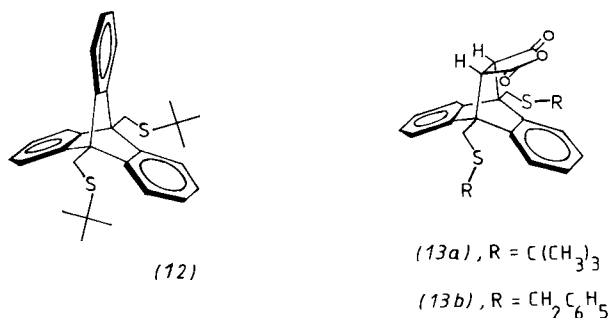
[e] Wegen geringer Menge wurde auf die völlige Reinigung dieser Zwischenverbindung verzichtet; im ^1H -NMR-Spektrum ist keine Verunreinigung zu erkennen.

[f] Zersetzung.

[g] $J_{\text{AB}} \approx 13\text{--}14$ Hz (4 H).

An (10) wird ein Durchschwingen des Triptycen-analogen Gerüstteils unter der – zu kurzen – Brücke gleichfalls nicht beobachtet, auch nicht beim Erwärmen auf 120°C (bei höherer Temperatur tritt langsame Zersetzung ein). Auffällig ist noch die Hochfeldverschiebung der zum Stickstoff *ortho*-ständigen Phenylprotonen im *N*-Phenylmaleinimid-Addukt (10b). Nach dem Kalottenmodell sollten diese Protonen jeweils durch Phenylrotation um die C–N-Bindung in den Bereich des abschirmenden Anisotropie-Effekts des darunterliegenden Benzolrings gelangen. Ähnliches zeigt erwartungsgemäß die offenkettige Verbindung (11), die analog durch Diels-Alder-Reaktion von 9,10-Dimethylantracen mit *N*-Phenylmaleinimid erhältlich ist.

Weiteren Einblick in die sterischen Verhältnisse des überbrückten Triptycensystems ermöglichen Vergleiche mit den offenkettigen Analoga (12) und (13).



In der *tert*-Butylverbindung (12) ist die Rotation um die Triptyceny–CH₂S-Bindung sterisch behindert: Die Resonanzsignale der H_αH_β-Protonen der aromatischen Ringe sind verbreitert, und zwar der α-Teil stärker als der β-Teil. Beim Abkühlen beobachtet man eine Aufspaltung des α-Teils in zwei Signale mit dem Intensitätsverhältnis 2:1, da die Rotation der CH₂StBu-Gruppe eingefroren wird [Rotationsbarriere ΔG_r[‡] ≈ 15.7 kcal/mol (65.7 kJ/mol)]. Diese Befunde sind in Einklang mit denen an 9,10-Bis(chlormethyl)triptycen^[6]. In der Benzylverbindung (13b) ist die entsprechende Rotation weniger gehindert [ΔG_r[‡] < 10 kcal/mol (42 kJ/mol)]. Die NMR-Signale der aromatischen Protonen sind nicht verbreitert; die diastereotopen Brückenkopf-CH₂-Protonen absorbieren als AB-System.

Eingegangen am 14. September 1977 [Z 845]

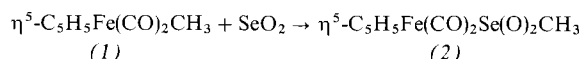
- [1] 13. Mitteilung über C–C-Bindungsknüpfung durch Sulfonpyrolyse. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. G. Hohner danken wir für Diskussionsbeiträge. – 12. Mitteilung: L. Rossa, F. Vögtle, J. Chem. Res. (S) 1977, 264.
- [2] a) R. Helder, H. Wynberg, Tetrahedron Lett. 1973, 4321; b) E. H. Hahn, H. Böhm, D. Ginsburg, ibid. 1973, 507; c) T. Mori, K. Kimoto, M. Kawanisi, H. Nozaki, ibid. 1969, 3653; d) Übersicht: J. F. Liebman, A. Greenberg, Chem. Rev. 76, 349 (1976).
- [3] Zur „doppelt nichtbenzyllischen Sulfonpyrolyse“ im günstigeren *o*-Terphenylsystem vgl. F. Vögtle, L. Rossa, Tetrahedron Lett. 1977, 3577.
- [4] Die Bildung von (9a) ist gesichert, die Reinigung stößt jedoch auf Schwierigkeiten. Mit Kalottenmodellen kann die kürzere Brücke in (9a) im Gegensatz zu (9b) nicht aufgebaut werden.
- [5] (7a) zeigt im ¹H-NMR-Spektrum eine sehr starke Hochfeldverschiebung der vier mittleren CH₂-Brückenprotonen: δ = 0.0. Im entsprechend überbrückten Parabenzenophan absorbieren diese Protonen bei tieferem Feld: δ = 0.7.
- [6] Übersicht: M. Oki, Angew. Chem. 88, 67 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 87 (1976).

Selendioxid-Einschiebung in die Eisen-Methyl-Bindung von η⁵-C₅H₅Fe(CO)₂CH₃^[1]

Von Ingo-Peter Lorenz^[*]

SO₂-Einschiebungen in Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindungen werden seit langem zur Synthese von Sulfinato-Komplexen benutzt^[2]. Entsprechende Einschiebungsreaktionen des homologen SeO₂ sind bisher unbekannt.

Wir berichten hier über die erste Synthese eines neuen Seleninato-Komplexes^[3] durch SeO₂-Insertion in die Eisen-Methyl-Bindung von η⁵-C₅H₅Fe(CO)₂CH₃ (1): Frisch sublimiertes SeO₂ löst sich in einer gut gerührten benzolischen Lösung von (1) vollständig auf, und gleichzeitig entsteht ein Niederschlag von (2) nach



Als Nebenprodukte bilden sich dabei auch wenig [η⁵-C₅H₅Fe(CO)₂]₂, vor allem aber Tris(methanseleninato-*O,O'*)eisen(III), Fe(O₂SeCH₃)₃^[3b]. (2) ist ein brauner, feinkristalliner Feststoff, der an der Luft einige Tage haltbar, im Hochvakuum bis 130°C nicht sublimierbar und in CH₂Cl₂ sowie CH₃OH nur im nicht gealterten Zustand etwas löslich, in anderen Solventien dagegen unlöslich ist. Zusammensetzung und Struktur der Verbindung ergeben sich aus der Elementaranalyse und dem Massen-, ¹H-NMR- sowie IR-Spektrum.

Der monomolekulare Aufbau von (2) im gelösten und gasförmigen Zustand geht aus dem Molekulargewicht (gef. 300, osmometrisch in CH₂Cl₂) und dem Massenspektrum hervor, das neben dem Moleküllion (m/e = 302 und 304 im natürlichen Isotopenverhältnis, 70 eV, 120°C) die sukzessive Abspaltung der beiden CO-Liganden und der CH₃SeO₂-Gruppe (unter Fragmentierung) sowie als Ion größter Masse das Rekombinationsprodukt [η⁵-C₅H₅Fe(CO)₂]₂ zeigt. Bei der 60 MHz-¹H-NMR-Messung (in CD₃OD) beobachtet man zwei Singulets bei δ = 3.02 (CH₃) und 5.05 (C₅H₅) mit dem erwarteten Intensitätsverhältnis. Die chemische Verschiebung der Methylprotonen schließt eine Fe–C-Bindung aus; die Verschiebung der Cyclopentadienylprotonen von (2) gegenüber der der Ausgangsverbindung (1) zu tieferem Feld kann mit dem elektronegativen Charakter der Seleninatgruppe erklärt werden.

Im IR-Spektrum von (2) erscheinen die beiden ν(C≡O)-Frequenzen (C_s-Symmetrie, A' + A'') als Singulets bei 2056 und 2009 cm^{−1} (in CH₂Cl₂) und damit – wie beim entsprechenden Sulfinato-Komplex^[4] (als Dubletts) – um ca. 50 cm^{−1} höher als im Spektrum von (1); sie deuten eine beträchtliche π-Acceptor-Bindungsfähigkeit des Seleninat-Liganden an. Da im Acyl-CO-Bereich (1700–1580 cm^{−1}) keine Absorption auftritt, läßt sich eine der „CO-Insertion“^[5] analoge Reaktion ausschließen. Im Bereich der ν(SeC)- und ν(SeO₂)-Schwingungen findet man ν(SeC) wie bei anderen Alkanseleninaten relativ lagekonstant bei 570 cm^{−1} (in KBr); Lage und Frequenzdifferenz von ν_{as}(SeO₂) und ν_s(SeO₂) der Verbindung (2) [859 (s) bzw. 728 (s) cm^{−1}; fest/KBr] sprechen für die Koordination der RSeO₂[−]-Gruppe über Selen (Seleninato-*Se*-Typ)^[3]. Somit kann (2) als stabiles metallorganisches Derivat der hochreaktiven Selenone betrachtet werden. Für eine Umkehrung der Bildungsreaktion, d.h. die Abspaltung von SeO₂ aus (2), gibt es keine Hinweise.

(2) läßt sich in rotbraunen, feinkristallinen Nadeln (Fp = 140°C) auch durch Umsetzung von η⁵-C₅H₅Fe(CO)₂Cl

[*] Dr. I.-P. Lorenz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1