

zugänglich sein, während die bisherigen Methoden weitgehend auf symmetrische Verbindungen der Typen 3 und 4 beschränkt sind. Auch fünf- und sechsfach verklammerte Arene – z. B. „Superphan“ – einschließlich der Dihydrocyclobutabenzol-Zwischenstufen sollten durch diese neue Kombination von Caesium-katalysierter Sulfid-Cyclisierung<sup>[1]</sup> mit *ortho*-Sulfonypyrolyse erhältlich sein.

Eingegangen am 28. Juli 1982 [Z 110]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1956–1961

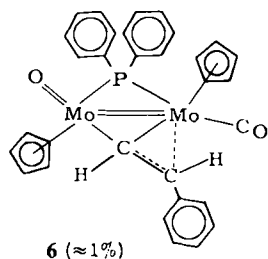
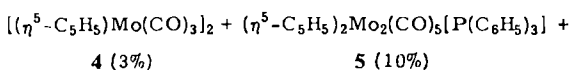
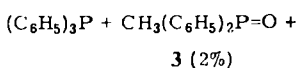
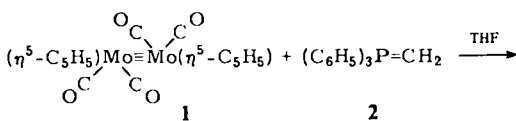
- [1] F. Vögtle, B. Klieser, *Angew. Chem.* 94 (1982) 632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 618.  
[2] F. Vögtle, G. Hohner, *Top. Curr. Chem.* 74 (1978) 1.  
[3] F. Vögtle, L. Rossa, *Angew. Chem.* 91 (1979) 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 515; V. Boekelheide, R. A. Hollins, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3201.  
[4] V. Boekelheide, R. Gray, *Angew. Chem.* 87 (1975) 138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 107; J. Kleinschroth, H. Hopf, *ibid.* 91 (1979) 336 bzw. 18 (1979) 329.  
[5] V. Boekelheide, G. Ewing, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4245.

### Ein $\mu_2$ - $\eta^2$ -Styryl-Komplex durch Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ mit dem Wittig-Reagens $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2^{**}$

Von Klaus Endrich, Richard Korswagen, Thomas Zahn und Manfred L. Ziegler\*

Professor Georg Wittig zum 85. Geburtstag gewidmet

$\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$  1 reagiert sowohl mit Nucleophilen als auch mit Elektrophilen unter formaler Addition an die MoMo-Dreifachbindung<sup>[1]</sup>. Auch Diphenyldiazomethan<sup>[2]</sup> sowie Diazocyclopentadien<sup>[3]</sup> reagieren mit 1, und zwar unter Bildung von Brückenkomplexen. Bei Untersuchungen zur Reaktivität von Wittig-Reagentien gegenüber metallorganischen Substraten<sup>[4]</sup> haben wir nun 1 mit dem Phosphor-Ylid 2 umgesetzt und dabei nach



als ein Nebenprodukt den violetten  $\mu_2$ - $\eta^2$ -Styryl-Komplex 6 erhalten. Diese ungewöhnliche Verbindung wurde an-

\*] Prof. Dr. M. L. Ziegler, K. Endrich, Dr. R. Korswagen, T. Zahn  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

hand der IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektren sowie durch Röntgen-Strukturanalyse (Fig. 1) eindeutig charakterisiert.

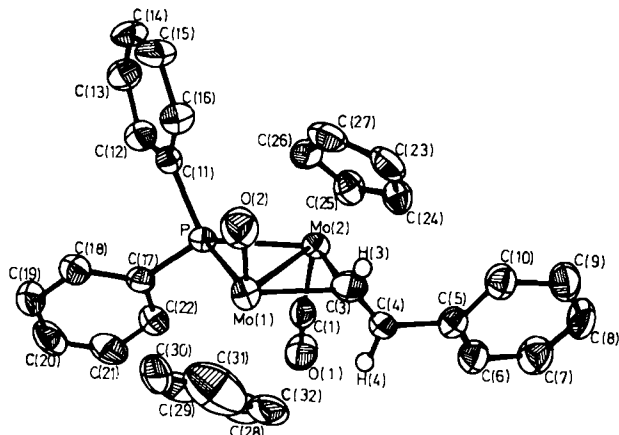


Fig. 1. Molekülstruktur von 6 im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Mo(1)—Mo(2) 288.5(1), Mo(1)—P 244.1(2), Mo(2)—P 234.9(2), Mo(1)—C(3) 205.7(9), Mo(2)—C(3) 215.8(10) pm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50256, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

6 ist ein zweifach verbrückter Mo<sub>2</sub>-Komplex mit einer Diphenylphosphido- und einer unsymmetrischen ( $\sigma$ , $\pi$ )- $\eta^2$ -Styryl-Brücke. Beide brückenbildenden Liganden sind 3-Elektronendonoren, und aufgrund der Elektronenbilanz liegt in 6 eine MoMo-Doppelbindung vor. Ein solcher „Abbau“ der MoMo-Dreifachbindung in 1 zu einer Doppelbindung wurde bisher nicht beobachtet; alle anderen Produkte weisen eine MoMo-Einfachbindung auf<sup>[1-3]</sup>.

Die spektroskopischen Daten von 6 sind in gutem Einklang mit dem Strukturbefund: So weist das Proton am Brückenkohlenstoffatom C(3) mit  $\delta=9.91$  eine für  $\mu$ -Alkylidenkomplexe typische chemische Verschiebung auf. Das IR-Spektrum zeigt im  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich eine Bande bei 1820  $\text{cm}^{-1}$ , die  $\nu_{\text{MoO}}$ -Bande tritt bei 910  $\text{cm}^{-1}$  auf.

Eingegangen am 30. Juli 1982 [Z 112]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1906–1926

- [1] M. D. Curtis, R. J. Klinger, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) 23.  
[2] L. Messerle, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7789.  
[3] W. A. Herrmann, G. Kriechbaum, C. Bauer, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 93 (1981) 838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 815.  
[4] R. Korswagen, R. Alt, D. Speth, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1073; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1049.

### $\text{Me}_2\text{PCHPMe}_2^\ominus$ als ambidenter Chelatligand\*\*

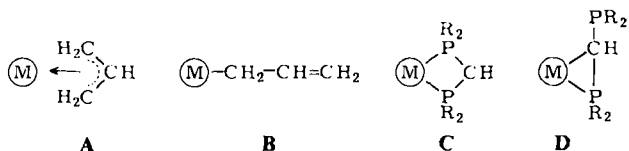
Von Hans Heinz Karsch\*

Allyl-Übergangsmetall-Komplexe zeichnen sich durch eine spezielle Art von Bindungsisomerie (A, B) aus.

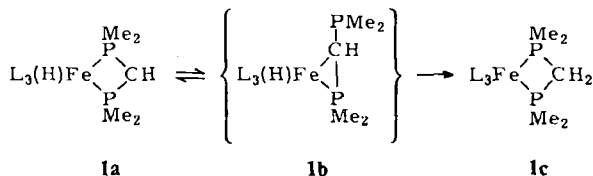
Dagegen ist das „Heteroallyl“-Anion  $\text{R}_2\text{PCHPR}_2^\ominus$  in einkernigen Komplexen bisher nur in der Form C bekannt

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. H. Karsch  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

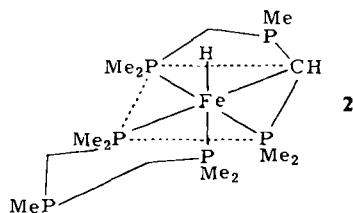
\*\*] Komplexe mit alkylsubstituierten Phosphinomethanen und -methaniden, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: H. H. Karsch, U. Schubert, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 186.



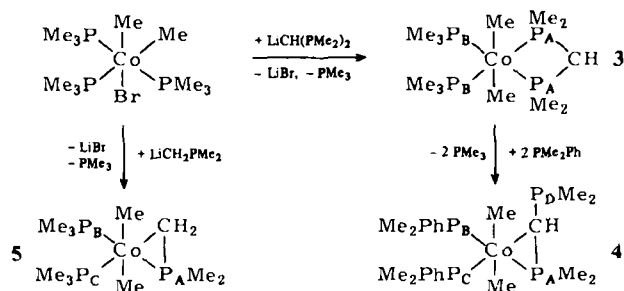
(R=Ph)<sup>[1]</sup>. Als möglichen Hinweis auf eine Koordination des Typs D (R=Me) betrachten wir die Umlagerung **1a** → **1c** (L=PMe<sub>3</sub>)<sup>[2]</sup>. **1b** ist dabei aber nicht nachweisbar. Der Komplex **2** ist zwar gemäß D koordiniert<sup>[2]</sup>, doch läßt sich der Einfluß der Ringspannung im Bicyclus schwer abschätzen.



Wir fanden jetzt ein Beispiel, bei dem sich ein Diphosphinomethanid-Komplex des Typs C bei geringer Änderung in der Ligandenperipherie spontan in einen des Typs D - ohne zusätzliche Spannungseffekte - umlagert.



Der Komplex **3** liegt in Lösung in Form C vor<sup>[3]</sup>. Ersetzt man die PMe<sub>3</sub>-Liganden in **3** durch das sterisch geringfügig anspruchsvollere PMe<sub>2</sub>Ph, entsteht **4** mit „raumsparender“ Anordnung vom Typ D<sup>[3,4]</sup>. Dies wird durch Vergleich mit **5** bestätigt, das ebenfalls dieses Strukturelement aufweist<sup>[3]</sup>.



Die unterschiedliche Koordinationsweise von R<sub>2</sub>PCHPR<sub>2</sub><sup>o</sup> in **3** und **4** macht deutlich, daß der offenbar geringe Energieunterschied eine gegenseitige Umwandlung beider Koordinationstypen, wie z. B. auch bei **1a** und **1b**, stark erleichtert. Somit konkurrieren Phosphor und Kohlenstoff in Phosphinomethaniden um komplexierte Übergangmetallzentren ebenso wie um elektrophile Hauptgruppenverbindungen<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 5. August,  
in veränderter Fassung am 24. September 1982 [Z 121]

[1] J.-M. Bassett, J. R. Mandl, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1145.  
[2] H. H. Karsch, *Angew. Chem.* 94 (1982) 322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 311; H. H. Karsch, D. Neugebauer, *ibid.* 94 (1982) 322 bzw. 21 (1982) 312.

[3] **3**: orange Kristalle, Fp=95-97 °C (Zers.); MS: *m/z* 376 (M<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>3</sub>CD<sub>3</sub>, +30 °C): δ<sub>PA</sub>CH<sub>3</sub>=1.29 (X<sub>6</sub>AA'X'<sub>6</sub>-Spinsystem), δ<sub>PB</sub>CH<sub>3</sub>=0.99 (X<sub>6</sub>AA'X'<sub>6</sub>-Spinsystem), δ<sub>Co</sub>CH<sub>3</sub>=-0.18 tt [*i*,*i*'J(PCoCH)=6.8/8.3 Hz], δ<sub>CH</sub>: wegen Signalüberlagerung Zuordnung unsicher; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (36.43 MHz, -70 °C): AA'BB', δ<sub>PA</sub>=-17.8, δ<sub>PB</sub>=+20.3 [J(PP): AA'=118, BB'=56, AB=A'B'=72, AB'=A'B=220 Hz]. - **4**: orange-braune Kristalle, Fp=95-99 °C (Zers.); MS: *m/z* 500 (M<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>3</sub>CD<sub>3</sub>, +30 °C): δ<sub>PA</sub>CH<sub>3</sub>=1.51/1.45, δ<sub>PB</sub>CH<sub>3</sub>=0.86/0.80, δ<sub>PC</sub>CH<sub>3</sub>=0.54/0.45, δ<sub>PD</sub>CH<sub>3</sub>=1.13/0.99 [aus Symmetriegründen doppelt auftretende, verbreiterte und sich zum Teil überlagernde Dubletts, Zuordnung aus [<sup>31</sup>P]<sup>1</sup>H], δ<sub>Co</sub>CH<sub>3</sub>=-0.35 q/-0.80 q [*i*,*i*'J(PCoCH)=8.0/7.6 Hz], δ<sub>Co</sub>CH: wie **3**; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (36.43 MHz, -70 °C): δ<sub>PA</sub>=-1.9 dd, δ<sub>PB</sub>=+34.4 d, δ<sub>PC</sub>=+32.3 d, δ<sub>PD</sub>=-53.9 s [J(PP): AB=205, AC=46, BC<6 Hz]. - **5**: gelbe Kristalle, Fp=68-73 °C; MS: *m/z* 316 (M<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>3</sub>CD<sub>3</sub>, +30 °C): δ<sub>PA</sub>CH<sub>3</sub>=0.95 d, δ<sub>PB</sub>CH<sub>3</sub>=0.92 d, δ<sub>PC</sub>CH<sub>3</sub>=0.89 d, δ<sub>Co</sub>CH<sub>3</sub>=-1.10 dt [*i*,*i*'J(PCoCH)=8.9/7.8 Hz], δ<sub>CH</sub>=-0.28 dd [J(PCH)=4.9, *i*,*i*'J(PCoCH)=7.1, *trans*-J(PCoCH)≈0 Hz]; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (36.43 MHz, -70 °C): δ<sub>PA</sub>=-24.8 dd, δ<sub>PB</sub>=+30.5 d, δ<sub>PC</sub>=+26.1 d [J(PP): AB=208, AC=43, BC<6 Hz].

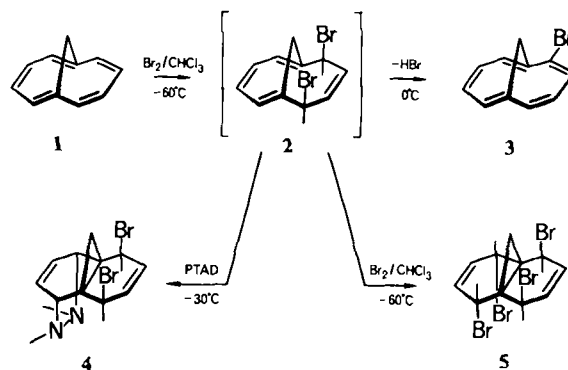
[4] Unter Inertgas werden 5 mmol (Me<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>CoBr in 30 mL Tetrahydrofuran bei -40 °C mit 5 mmol LiCH(PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bzw. LiCH(PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 3 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels, Aufnehmen des Rückstands mit 20 mL Pentan, Filtration, Einengen und Kühlen kristallisieren 1.3 g **3** (69%) bzw. 1.2 g **5** (76%). Zugabe von 1.4 g PMe<sub>2</sub>Ph zur Reaktionslösung von **3** und analoge Aufarbeitung ergeben 1.4 g **4** (56%).

[5] H. H. Karsch, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1171, 1178, zit. Lit.

## Stereochemie der Bromierung von 1,6-Methano[10]annulen

Von Thomas Scholl, Johann Lex und Emanuel Vogel\*

Die präparative Erschließung der Chemie des 1,6-Methano[10]annulens **1** erfolgt hauptsächlich über die Bromierung<sup>[1]</sup>. Brom bei 0 °C sowie *N*-Bromsuccinimid bei 40 °C (in Chloroform bzw. Dichlormethan) wandeln **1** regioselektiv und in hoher Ausbeute in 2-Brom-1,6-methano[10]annulen **3** um. Die Bromierungsbefunde sind in Einklang mit den Ergebnissen von extended-Hückel- und CNDO-Rechnungen<sup>[2]</sup>.



Das Substitutionsprodukt **3** entsteht sehr wahrscheinlich nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus, denn bei Umsetzung von **1** mit Brom bei -60 °C (in Chloroform) läßt sich NMR-spektroskopisch ein durch stereoselektive *cis*-1,4-Addition resultierendes, bis ca. -30 °C stabiles Dibromaddukt nachweisen (**2** oder dessen Isomer mit entgegengesetzter Konfiguration der Bromatome), das beim Erwärmen auf 0 °C in **3** übergeht<sup>[1a]</sup>.

Bisher war nicht bekannt, ob sich Brom an **1** in *syn*- oder *anti*-Stellung bezogen auf die CH<sub>2</sub>-Brücke addiert. Wir berichten hier über die Lösung dieses reizvollen stereochemischen Problems.

[\*] Prof. Dr. E. Vogel, Th. Scholl, Dr. J. Lex  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41