

der Kohlenstoffchemie ist bekannt, daß **6a** mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester entsprechend zu Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-1,8-dicarbonsäure-dimethylester reagiert^[7-9], doch ist diese Reaktion bisher unseres Wissens nicht verallgemeinert worden.

Alle Produkte (auch die Isomerengemische) sind elementaranalytisch abgesichert. Detaillierte Informationen geben ¹H-, ³¹P- und ¹³C-NMR-Spektren (Daten der letzten siehe Tabelle 1). Die Signale der beiden P-Atome von **5a-d** treten als AB-System bei dem erwartet hohen Feld mit ¹J_{P,P}-Kopplungen von 150.0-158.7 Hz auf^[10]. Für die Konstitutionsisomere von **5b** und **5d** mit entgegengesetzter Substituentenreihenfolge gilt Analoges^[11]. Der Phosphor von **8a-d** weist eine vergleichbare chemische Verschiebung auf^[12]. Die Signale der sp³-Kohlenstoffatome C-2, C-6 und C-8 von **5a-d** sowie C-2, C-7 und C-8 von **8a-d** sind durch ¹J_{P,C}-Kopplungen (28.2-49.0 Hz) aufgespalten.

Eingegangen am 15. Mai 1987 [Z 2242]

- [1] W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 900.
- [2] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* 1986, 31.
- [3] W. Rösch, U. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 306 (1986) 39.
- [4] W. Rösch, M. Regitz, *Z. Naturforsch.* B 41 (1986) 931.
- [5] Nur **5a** kristallisiert beim Entfernen des überschüssigen 1,3-Butadiens; Fp = 75°C. Die Konstitution von **5a** wird durch das Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse bestätigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1-P7 2.183(2), P1-C2 1.886(4), P7-C2 1.888(4); P7-P1-C2 54.7(1), P1-P7-C2 54.6(1), P1-C2-P7 70.7(2).
- [6] Aus der Umsetzung von **2** mit Isobuten bei 120°C (Druckgefäß) weiß man, daß Phosphalkine grundsätzlich zur En-Reaktion befähigt sind. Das dabei gebildete Phosphalkine addiert allerdings dann nochmals nach dem gleichen Prinzip ein weiteres Mol Isobuten zu Bis(2-methylallyl)-neopentyl-phosphan (³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -43.9). Mit 2,3-Dimethyl-2-buten reagiert **2** nur in einer einfachen En-Reaktion zu 2,3,3,6,6-Pentamethyl-4-phospha-1,4-heptadien (³¹P-NMR (C₆D₆): δ = +268.4, ¹J_{P,H} = 24.6 Hz); E. P. O. Fuchs, M. Regitz, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Kaiserslautern 1987.
- [7] C. Bong, *Dissertation*, Universität Köln 1952. Zitiert in H. Wollweber: *Diels-Alder-Reaktion*, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart 1972, S. 139 ff.
- [8] K. Alder, F. Brochhagen, C. Kaiser, W. Roth, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 593 (1955) 1.
- [9] C. F. Huebner, E. Donoghue, L. Dorfman, F. A. Stuber, N. Danieli, E. Wenkert, *Tetrahedron Lett.* 1966, 1185.
- [10] Siehe hierzu L. Quin: *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus*, 1. Aufl., Wiley, New York 1981, S. 231.
- [11] ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -192.5 bzw. -194.9, ¹J_{P,P} = 152.7 Hz und -169.2 bzw. -195.5, ¹J_{P,H} = 160.1 Hz.
- [12] ³¹P-NMR (CDCl₃) der Konstitutionsisomere von **8c, d**: δ = -208.1 bzw. -207.9.

Steuerung der relativen Elektrophilie von Alkylierungsmitteln durch Variation der Lewis-Säure-Konzentration**

Von **Herbert Mayr***, **Christian Schade**, **Monika Rubow** und **Reinhard Schneider**

Professor **George A. Olah** zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Lewis-Säure-katalysierte Addition von Alkyhalogeniden **1** an Alkene **2** ist eine einfache Methode zur Knüpfung von CC-Bindungen.

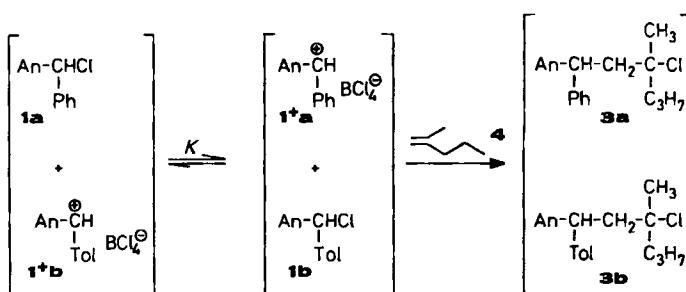
[*] Prof. Dr. H. Mayr, Dipl.-Chem. C. Schade, M. Rubow, Dipl.-Chem. R. Schneider

Institut für Chemie der Medizinischen Universität Ratzeburger Allee 160, D-2400 Lübeck 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. C. S. dankt der Stiftung Volkswagenwerk für ein Kekulé-Stipendium.



Treten bei derartigen Reaktionen Carbenium-Ionen nur in kleinen Gleichgewichtskonzentrationen auf, ist die selektive Bildung von 1:1-Produkten nur dann möglich, wenn die Reaktanten **1** rascher ionisieren als die Produkte **3**^[11]. Läßt man die Bedingung $\Delta G^0(\text{Ionisation}) > 0$ fallen, ergeben sich andere Gesetzmäßigkeiten, und die obige Regel erweist sich als Spezialfall eines allgemeineren Reaktionsprinzips^[2]. Wir zeigen nun an einer Modellreaktion, wie durch Variation der Lewis-Säure-Konzentration die relativen Reaktivitäten von Alkylierungsmitteln gesteuert und sogar umgekehrt werden können (siehe Schema 1).



Schema 1. An = *p*-Methoxyphenyl, Tol = *p*-Tolyl.

Gibt man zu einer Lösung der Diarylmethylchloride **1a** (0.40 mmol) und **1b** (0.80 mmol) in Dichlormethan 5 Äquivalente Bortrichlorid (6.0 mmol) sowie 0.20 mmol 2-Methyl-1-penten **4**, entstehen die beiden 1:1-Addukte **3a** und **3b** im Verhältnis 2.98:1. Die daraus berechnete^[3] Konkurrenzkonstante $k_a/k_b = 7.2$ ähnelt dem Verhältnis der direkt bestimmten Geschwindigkeitskonstanten (7.06)^[4] der Reaktionen von **1a** und **1b** mit **4**, da unter diesen Bedingungen beide Diarylmethylchloride vollständig ionisiert vorliegen.

Verringert man die BCl_3 -Konzentration, sinkt die relative Reaktivität a/b ; sie nimmt bei 0.05 Äquivalenten BCl_3

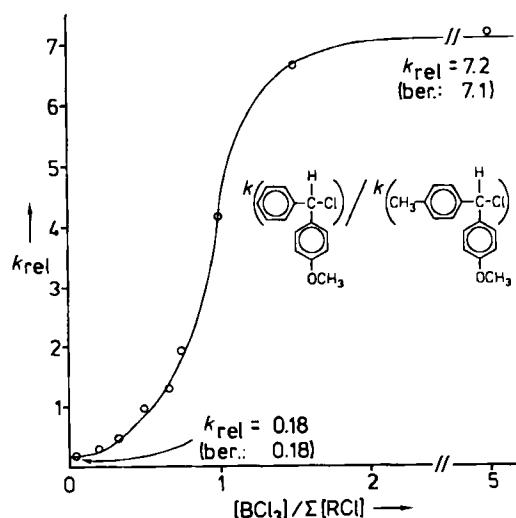


Abb. 1. Relative Reaktivität der Diarylmethylchloride **1a/b** gegenüber 2-Methyl-1-penten in Abhängigkeit von der Konzentration der Lewis-Säure ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/-70^\circ\text{C}$).

den Wert 0.18 an (Abb. 1). Das weniger reaktive Carbenium-Ion $1^+ b$ reagiert nun bevorzugt, da es in dem vorgelagerten Gleichgewicht in größerer Konzentration vorliegt (Curtin-Hammett-Situation^[5]). Einen theoretischen Wert von 0.18 ermittelt man für die Konkurrenzkonstante bei niedriger Katalysator-Konzentration, indem man das Verhältnis $k(1^+ a)/k(1^+ b)$ mit der NMR-spektroskopisch bestimmten Gleichgewichtskonstanten $K = ([1^+ a][1^+ b])/([1^+ a][1^+ b]) = 0.025$ multipliziert.

Der Reaktivitätsunterschied zweier Elektrophile wird um so größer, je stärker sich ihre freien Standard-Ionisationsenthalpien ($\Delta\Delta G^\circ_{\text{Ionisation}}$) unterscheiden. Unter den Bedingungen weitgehender Ionisation ist das *p*-Phenoxy-substituierte Benzhydryl-Kation 5400 mal reaktiver als das bis-*p*-methoxy-substituierte Benzhydryl-Kation, während in Gegenwart katalytischer Mengen Lewis-Säure die relative Reaktivität 0.016 beträgt (Abb. 2).

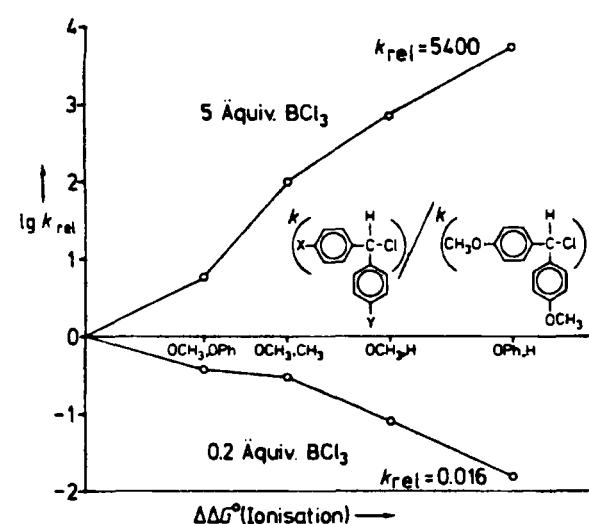


Abb. 2. Relative Reaktivität *pura*-substituierter Diarylmethylchloride gegenüber 2-Methyl-1-penten in Gegenwart katalytischer Mengen der Lewis-Säure (unten) und bei vollständiger Ionisation (oben) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/-70^\circ\text{C}$).

Die hier geschilderte Konkurrenz-Situation liegt generell bei elektrophilen Alkylierungen des Typs $1+2\rightarrow 3$ vor. Die Paare $1/1^+$ und $3/3^+$ konkurrieren um das Alken **2**, und es hängt von der Größe der jeweiligen Konkurrenzkonstanten ab, ob es zur selektiven Bildung von $3/3^+$ oder zur Polymerisation kommt. Daraus ergeben sich folgende Regeln:

- A: Ist das Carbenium-Ion 1^+ weniger stabilisiert als 3^+ [d. h. $\Delta G^\circ_{\text{Ionisation}}(1) > \Delta G^\circ_{\text{Ionisation}}(3)$] benötigt man für die selektive Bildung von $1:1$ -Produkten mindestens äquivalente Mengen einer vollständig ionisierenden Lewis-Säure.
- B: Ist das Carbenium-Ion 1^+ besser stabilisiert als 3^+ [d. h. $\Delta G^\circ_{\text{Ionisation}}(1) < \Delta G^\circ_{\text{Ionisation}}(3)$] erreicht man mit (katalytischen Mengen) einer möglichst schwachen Lewis-Säure die höchste Selektivität für die Bildung der $1:1$ -Produkte.

Da ΔH° ($\approx \Delta G^\circ + \text{Konst.}$) der Ionisation von Alkylchloriden und ΔG° ihrer Solvolyse-Reaktionen einander proportional sind^[6], ist Regel B den früheren Alkylierungsregeln^[1a,b] äquivalent, deren Gültigkeitsbereich auf Systeme mit geringem Ionisationsgrad beschränkt war. Die nun erweiterten Regeln haben sich bei elektrophilen Carboxylierungen und Carbonylierungen von Olefinen sowie bei einer neuen Cyclopropen- und Cyclopropenon-Synthese

durch Addition von Trichlorcyclopropenium-Ionen an Olefine als nützlich erwiesen^[7].

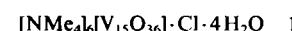
Ein eingegangen am 26. Mai 1987 [Z 2261]

- [1] a) H. Mayr, *Angew. Chem.* 93 (1981) 202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 184; b) H. Mayr, W. Striepe, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1159; c) H. Mayr, H. Klein, G. Kolberg, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2555.
 [2] H. Mayr, R. Schneider, R. Pock, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 3 (1986) 19.
 [3] a) R. Huisgen: *Ausführung kinetischer Versuche in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band III/I*, Thieme, Stuttgart 1970, S. 144; b) C. K. Ingold, F. R. Shaw, *J. Chem. Soc.* 1949, 575.
 [4] R. Schneider, U. Grabis, H. Mayr, *Angew. Chem.* 98 (1986) 94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 89.
 [5] a) D. Y. Curtin, *Rec. Chem. Prog.* 15 (1954) 111; b) L. P. Hammett: *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1970; c) J. I. Seeman, *Chem. Rev.* 83 (1983) 83.
 [6] E. M. Arnett, C. Petro, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 522.
 [7] a) H. Mayr, U. von der Brüggen, *Chem. Ber.*, im Druck; b) K. Musigmann, H. Mayr, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 4517.

Kugelförmiges, gemischtvalentes $[\text{V}_{15}\text{O}_{36}]^{5\ominus}$, ein Beispiel aus einer ungewöhnlichen Clusterfamilie

Von Achim Müller*, Erich Krickemeyer, Michael Penk, Heinz-Jürgen Walberg und Hartmut Böggel

Intramolekulare Elektronentransferprozesse in $\text{M}_x\text{S}_y\text{M}'_z$ -Clustern ($\text{M} = \text{V}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$; $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}$), speziell aber auch in den Thioanionen $\text{VS}_4^{3\ominus}$, $\text{MoS}_4^{2\ominus}$, $\text{WS}_4^{2\ominus}$ und $\text{ReS}_4^{2\ominus}$, sind im Hinblick auf ein Verständnis der Komponente 1 des Enzymsystems Nitrogenase^[1] und der HDS-Katalyse^[2] von Interesse. Bemerkenswerterweise erfolgt schon bei mäßigem Erwärmen von $\text{VS}_4^{3\ominus}$ in H_2O Reduktion des V^{V} durch die $\text{S}^{2\ominus}$ -Liganden und schneller S-O-Austausch (im Gegensatz z. B. zu $\text{MoS}_4^{2\ominus}$). Wir konnten jetzt durch diese Reaktion in hoher Ausbeute schwarzes



herstellen^[3] und durch Elementaranalyse, manganometrische Titration des V^{IV} -Anteils, Thermogravimetrie/Differentialthermoanalyse, IR-Spektroskopie^[4], magnetische Messungen und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[5] charakterisieren.

Das kugelförmige Anion $[\text{V}_{15}\text{O}_{36}]^{5\ominus}$ (Abb. 1), das die hohe kristallographische $\bar{6}m2(D_{3h})$ -Symmetrie aufweist, wird durch Verknüpfung von fünfzehn tetragonalen VO_5 -Pyramiden erzeugt. Die verschiedenen V-O-Abstände ($\text{V}-\text{O}_{\text{term}} < \text{V}-(\mu_2\text{-O}) < \text{V}-(\mu_3\text{-O})$; Abb. 1) liegen im Erwartungsbereich. Die fünfzehn V-Atome sind auf der Oberfläche einer Kugel angeordnet und 343 ± 10 pm vom Zentrum, in dem sich ein Cl^\ominus -Ion befindet, entfernt. Achtzehn V-V-Abstände im Bereich von 293 bis 300 pm deuten auf Spin-Spin-Wechselwirkung hin. Der 8-Elektronen-Cluster lässt sich wegen der signifikanten Spinkopplung und des delokalisierten Elektronengrundzustandes nur formal als $\text{V}_7^{\text{V}}\text{V}_8^{\text{IV}}$ -System^[6] bezeichnen ($\mu_{\text{eff}} = 3.9 \mu_B$ bei Raumtemperatur). Wahrscheinlich wird auf einer Kugeloberfläche die elektronische Wechselwirkung der Metall-Zentren optimiert.

Wahrscheinlich bilden die gemischtvalenten Isopolyanionen des Vanadiums eine strukturell ungewöhnlich vielseitige Clustersfamilie; dafür spricht, daß die Metall-Metall-Wechselwirkung nicht sehr ausgeprägt ist (im Gegen-

[*] Prof. Dr. A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H.-J. Walberg, Dr. H. Böggel
 Fakultät für Chemie der Universität
 Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1