

# Chrom-Komplexe mit *cyclo-As<sub>x</sub>*-Liganden

Otto J. Scherer\*, Wolfgang Wiedemann und Gotthelf Wolmershäuser\*<sup>†)</sup>

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 5. Juni 1989

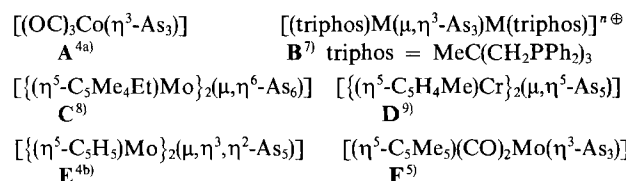
**Key Words:** Pentaarsacyclopentadienyl ligand / Triarsachromatetrahedranes / Triple-decker complexes / Tetrahedrane, triarsachroma-

## Chromium Complexes with *cyclo-As<sub>x</sub>* Ligands

The interaction of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})(\text{CO})_2\text{Cr}]_2(\text{Cr}\equiv\text{Cr})$  (**1a**: R = CH<sub>3</sub>, **1b**: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) with yellow arsenic (As<sub>4</sub>) affords the triarsachromatetrahedranes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})(\text{CO})_2\text{Cr}(\eta^3\text{-As}_3)]$  (**2a**, **b**) as well as the 27-VE triple-decker complexes  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})\text{Cr}]_2-$

$(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\}$  (**3a**, **b**). **3** is also formed photochemically from **2**. **2a** and **3b** have been characterized by X-ray structure analyses. The *cyclo-As<sub>5</sub>* ligand forms a regular arsenic pentagon.

Im Gegensatz zu den gut untersuchten Reaktionen<sup>1)</sup> von weißem Phosphor (P<sub>4</sub>) mit Übergangsmetallkomplex-Fragmenten des Typs L<sub>n</sub>M (L<sub>n</sub> = bevorzugt η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) sind analoge Umsetzungen mit gelbem Arsen (As<sub>4</sub>) bislang nur vereinzelt beschrieben. Quellen für As<sub>x</sub>-Einheiten waren vor allem AsCl<sub>3</sub><sup>2)</sup>, (PhAs)<sub>6</sub><sup>3)</sup>, (MeAs)<sub>5</sub><sup>4)</sup>, As<sub>4</sub>S<sub>4</sub><sup>5)</sup> und PhAs(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>6)</sup>. Dahl et al.<sup>4a)</sup> synthetisierten ausgehend von [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] und (MeAs)<sub>5</sub> das Triarsacobaltatetrahedran **A**, Sacconi et al.<sup>7)</sup> erhielten aus As<sub>4</sub> und (tripod)M-Komplexfragmenten die „Tripeldecker“-Sandwichkomplexe **B**. Mit As<sub>4</sub> als *cyclo-As<sub>x</sub>*-Quelle konnten wir kürzlich im Komplex **C** *cyclo-As<sub>6</sub>*<sup>8)</sup> (Hexaarsabenzol) sowie im Komplex **D** unverzerrtes *cyclo-As<sub>5</sub>*<sup>9)</sup>, das Pentaarsacyclopentadienid<sup>9)</sup>, koordinationschemisch stabilisieren. Der von Rheingold et al.<sup>4b)</sup> aus (MeAs)<sub>5</sub> hergestellte Tripeldecker **E** weist ein durch Jahn-Teller-Effekte<sup>10)</sup> deutlich verzerrtes *cyclo-As<sub>5</sub>*-Mitteldeck auf.



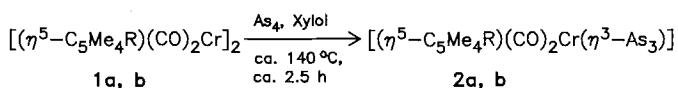
## Synthese und Kristallstrukturen

Bei der Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})(\text{CO})_2\text{Cr}]_2(\text{Cr}\equiv\text{Cr})$  (**1**) mit As<sub>4</sub> in Xylol unter Rückfluß bilden sich (Schema 1) als einzige isolierbare Produkte die Triarsachromatetrahedrane **2** sowie die *cyclo-As<sub>5</sub>*-Tripeldecker **3**, die auch auf photochemischem Wege aus **2** herstellbar sind.

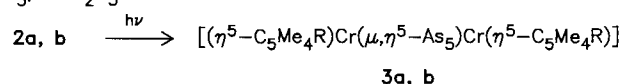
**2** bildet orange, **3** schwarz-glänzende Kristalle, die in Dichlormethan und Toluol gut und in Petrolether mäßig löslich sind (**2** deutlich besser als **3**). **2** und **3** können in Substanz kurzzeitig an Luft gehandhabt werden, in Lösung sind beide Substanzklassen sehr luftempfindlich. Wie bei den meisten

Tripeldeckern mit *cyclo-E<sub>x</sub>*-Mitteldeck (E = P, As; x = 5, 6) nimmt deren Löslichkeit bei längerem Lagern mehr und mehr ab. Die <sup>1</sup>H-NMR und IR-Daten, die keine Besonderheiten aufweisen, sind im experimentellen Teil aufgeführt.

Schema 1



a: CH<sub>3</sub>, b: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>



## Kristall- und Molekülstruktur der Komplexe **2a** und **3b**

Atomabstände und Bindungswinkel sind in Tab. 1 und 2, die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren in Tab. 3 und 4 zusammengefaßt. Die Molekülstruktur des Triarsachromatetrahedrans **2a** ist mit den dazugehörigen Atomnumierungen in Abb. 1, die des Tripeldeckers **3b** in Abb. 2 aufgezeigt.

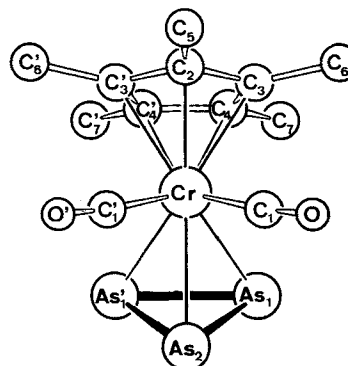


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** mit Atomnumierung

\*<sup>†)</sup> Röntgenstrukturanalyse.

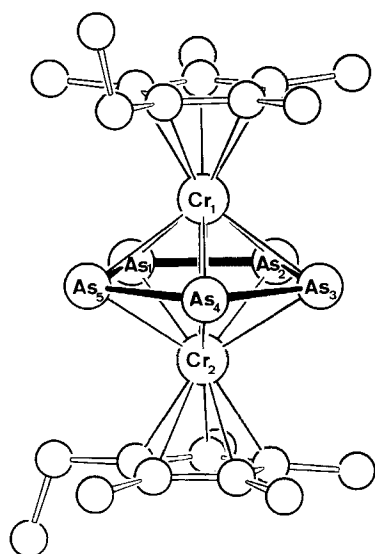


Abb. 2. Molekülstruktur von **3b** mit Atomnumerierung

**2a**, das eine kristallographisch bedingte Spiegelebene durch die Atome As2, Cr, C2 und C5 besitzt, die den C1 – Cr – C1'-Winkel halbiert, unterscheidet sich kaum von dem aus As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> hergestellten Mo-Analogen **F**<sup>5)</sup>. Die Arsen-Atome bilden ein nahezu gleichseitiges Dreieck, wobei  $\bar{d}(\text{As} - \text{As})$  mit 2.352 Å etwas kürzer als bei **A**<sup>4a)</sup> [2.372(5) Å] und **F**<sup>5)</sup> (2.375 Å), aber deutlich kürzer als beim „Tripeldecke“ **B**<sup>7)</sup> (M = Co, n = 2, 2.43 Å) ist. Das CrAs<sub>3</sub>-Tetraedran-Gerüst weist deutliche Unterschiede in den Cr – As-Bindungslängen [2.635(2), 2.542(1) Å] auf. Der Winkel  $\text{Cp}'_{(\text{centr.})} - \text{Cr} - \text{As}_{3(\text{centr.})}$  von 136.4° ist mit dem bei **F**<sup>5)</sup> (136°) nahezu identisch. Der Abstand  $\text{Cp}'_{(\text{centr.})} - \text{Cr}$  von 1.855 Å ist mit denen von **3b** vergleichbar.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von **2a**

Cr-As(1,1')	2.542(1)	Cr-C(3,3')	2.201(6)	C(2)-C(5)	1.506(11)
Cr-As(2)	2.635(2)	Cr-C(4,4')	2.260(6)	C(3,3')-C(6,6')	1.497(9)
As(1)-As(1')	2.361(2)	C(1,1')-O(1,1')	1.152(7)	C(4,4')-C(7,7')	1.494(8)
As(1,1')-As(2)	2.347(2)	C(2)-C(3,3')	1.429(7)	$\text{Cp}'_{(\text{centr.})} - \text{Cr}$	1.855
Cr-C(1,1')	1.854(7)	C(3,3')-C(4,4')	1.426(7)	Cr-As <sub>3(\text{centr.})}</sub>	2.186
Cr-C(2)	2.166(8)	C(4)-C(4')	1.428(12)		
As(2)-As(1,1')-As(1',1)	59.8(1)	Cr-C(1,1')-O(1,1')			175.1(6)
As(1)-As(2)-As(1')	60.4(1)	C(1)-Cr-C(1')			89.5(3)
As(2)-As(1,1')-Cr	65.1(1)	C(2)-C(3,3')-C(4,4')			108.0(6)
As(1,1')-As(2)-Cr	61.0(1)	C(3,3')-C(4,4')-C(4',4)			108.0(5)
As(1)-Cr-As(1')	55.4(1)	C(3)-C(2)-C(3')			107.9(7)
As(1,1')-Cr-As(2)	53.9(1)	$\text{Cp}'_{(\text{centr.})} - \text{Cr} - \text{As}_{3(\text{centr.})}$			136.4

$$\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5.$$

Beim 27-VE-Tripeldecke **3b** sind die Decks planar und parallel zueinander angeordnet. Bemerkenswert sind die fast gleichen As – As-Abstände [2.415(2) – 2.433(1), Mittelwert: 2.424 Å] im regulären Arsen-Fünfeck; Werte, die bei **D**<sup>9)</sup> von

2.395(6) bis 2.436(5) Å (Mittelwert: 2.42 Å) reichen, bei **E**<sup>4b)</sup> sogar 2.389(2) – 2.762(3) Å betragen. Im Vergleich mit **D**<sup>9)</sup> [2.448(9) – 2.509(8), Mittelwert: 2.48 Å] liegen bei **3b** die Cr – As-Abstände (Tab. 2) im noch engeren Bereich von 2.476(2) – 2.503(2) (Mittelwert: 2.485 Å). Sein Cr – Cr-Abstand von 2.773(2) Å ist mit dem von **D** [2.776(4)] fast gleich; das gleiche gilt für den Mittelwert des Winkels Cr – As – Cr (**3b**: 67.8°, **D**<sup>9)</sup>: 68.0°). Die  $\text{Cp}'_{(\text{centr.})} - \text{Cr}$  (1.850/1.847 Å) sowie Cr – As<sub>5(\text{centr.})}-Abstände (1.385/1.388 Å) sind bei **3b** fast gleich.</sub>

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von **3b**

Cr(1)-Cr(2)	2.773(2)	Cr(2)-As(1)	2.477(2)	$\text{C}_{(\text{r})} - \text{C}_{(\text{r})} - \text{Cr}(1)^{\text{a})}$	1.405
Cr(1)-As(1)	2.481(2)	Cr(2)-As(2)	2.490(2)	$\text{C}_{(\text{r})} - \text{C}_{(\text{r})} - \text{Cr}(2)^{\text{a})}$	1.406
Cr(1)-As(2)	2.482(2)	Cr(2)-As(3)	2.494(2)	$\text{C}_{(\text{r})} - \text{C}_{(\text{t})} - \text{Cr}(1)^{\text{a})}$	1.500
Cr(1)-As(3)	2.503(2)	Cr(2)-As(4)	2.492(2)	$\text{C}_{(\text{r})} - \text{C}_{(\text{t})} - \text{Cr}(2)^{\text{a})}$	1.514
Cr(1)-As(4)	2.476(2)	Cr(2)-As(5)	2.477(2)	$\text{Cp}'_{(\text{centr.})} - \text{Cr}(1)$	1.850
Cr(1)-As(5)	2.478(2)	Cr(1)-C(6-10)	2.191(8)	$\text{Cp}'_{(\text{centr.})} - \text{Cr}(2)$	1.847
As(1)-As(2)	2.428(2)		2.215(8)	Cr(1)-As <sub>5(\text{centr.})}</sub>	1.385
As(2)-As(3)	2.416(2)	Cr(2)-C(1-5)	2.187(8)	Cr(2)-As <sub>5(\text{centr.})}</sub>	1.388
As(3)-As(4)	2.415(2)		2.208(8)		
As(4)-As(5)	2.433(1)	As(5)-As(1)	2.431(2)		
As(2)-As(1)-As(5)	107.7(1)	As-As-Cr(1)		60.4(1)-61.6(1)	
As(1)-As(2)-As(3)	108.3(1)	As-As-Cr(2)		60.4(1)-61.1(1)	
As(2)-As(3)-As(4)	108.0(1)	C-C-C		$\Sigma$ 540.0 540.1	
As(3)-As(4)-As(5)	108.3(1)	As <sub>5(\text{centr.})} - \text{Cr}(1 2) - \text{Cp}'_{(\text{centr.})}</sub>		179.7 179.9	
As(4)-As(5)-As(1)	107.7(1)				
Cr(1)-As-Cr(2)	67.4(1)-68.1(1)	As-Cr(2)-As		57.9(1)-58.8(1)	
As-Cr(1)-As	58.0(1)-58.8(1)				

<sup>a)</sup> Mittelwert; (r) = Ring, (t) = terminal. –  $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ .

Der Paramagnetismus von **3b** (S wahrscheinlich 1/2) läßt sich ESR-spektroskopisch nur bei tiefen Temperaturen nachweisen. Bei 200 K findet man ein relativ breites, unstrukturiertes Signal mit einem Peak-Peak-Abstand von 3.7 mT, das gegenüber dem beim analogen 27-VE-Chrom-cyclo-P<sub>5</sub>-Tripeldecke  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}\}_2(\mu, \eta^5\text{-P}_5)]^{11)}$  (**G**) (Peak-Peak-Abstand = 1.2 mT) deutlich verbreitert ist. Der isotrope g-Faktor beträgt  $g_{\text{iso}} = 2.005$  (**G**: 2.022<sup>11)</sup>,  $g_{\text{e}^-} = 2.0023$ ). Wie **G**<sup>11)</sup> kann das Arsen-Analogen **3b** als delokalierter, gemischtwertiger Komplex mit der mittleren formalen Oxidationstufe +1.5 pro Cr-Atom (d<sup>4</sup>/d<sup>5</sup>-System) angesehen werden.

Dem *Verband der Chemischen Industrie* danken wir für die finanzielle Unterstützung, Herrn Dipl.-Chem. G. Kraft für die Aufnahme des ESR-Spektrums.

## Experimenteller Teil

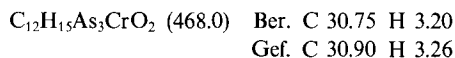
Sämtliche Versuche wurden unter Argon-Schutz in absol. Lösungsmitteln durchgeführt. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: FT-Gerät WP 200 (Bruker). Hochfeldverschiebung bedeutet negativer Wert. – ESR-Spektrum: Bruker ESP 300, verdünnte Lösung in Toluol. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 297.

*Triarsachromatetrahedrane 2a [2b] und Tripeldecker 3a [3b]*: 3.0 g (13.7 mmol) Cr(CO)<sub>6</sub> und 2.0 g [2.2 g] (14.7 mmol) Pentamethylcyclopentadien [Ethyltetramethylcyclopentadien] werden in 100 ml Xylol 40 h unter Rückfluß gerührt, wobei man das hochsublimierende Cr(CO)<sub>6</sub> von Zeit zu Zeit durch Schütteln der Reaktionslösung wieder herunterspült. Zu den so hergestellten dunkelgrünen Lösungen von **1a [1b]** gibt man in der Siedehitze eine Lösung von 2.1 g (6.95 mmol) As<sub>4</sub> in ca. 200 ml Xylol und erwärmt weitere 2.5 h zum leichten Sieden.

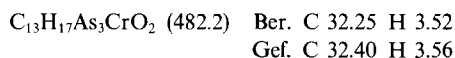
Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Ölpumpenvak. wird der schwarze Rückstand mit 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und ca. 5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, Aktivitätsstufe II) versetzt und i. Vak. bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei der Chromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Säule: 35 × 2 cm) eluiert man mit Toluol eine braune Fraktion, die **2a [2b]** und **3a [3b]** enthält. **2** kann von **3** durch Sublimation i. Hochvak. (ca. 150°C Außentemp.) in Form von orangefarbenen Kristallen abgetrennt werden; Ausb. 35 mg (0.6%) **2a** [169 mg (2.5%) **2b**] (jeweils auf Cr(CO)<sub>6</sub> bezogen). **2b** entsteht in 7proz., **3b** in 22proz. Ausbeute, wenn man von isoliertem **1b** ausgeht.

Umkristallisation des schwarzen Sublimationsrückstandes aus heißem Toluol unter Abkühlen auf 4°C ergibt die Tripeldecker-Sandwichkomplexe **3** in Form schwarzer, glänzender Kristallnadeln; Ausb. 623 mg (6.1%) **3a** [408 mg (3.8%) **3b**] (jeweils auf Cr(CO)<sub>6</sub> bezogen).

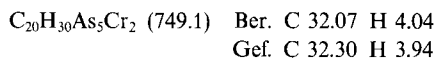
**2a**: IR (Heptan):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1960 \text{ cm}^{-1}$  (vs), 1920 (vs). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.):  $\delta = 1.63$  (s).



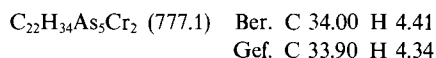
**2b**: IR (Heptan):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1960 \text{ cm}^{-1}$  (vs), 1910 (vs). – <sup>1</sup>H-NMR (siehe **2a**):  $\delta = 1.64$  (s, 6H), 1.69 (s, 6H), 0.82 (t, 3H), 2.05 (q, 2H); <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H<sup>1</sup>H) = 8.0 Hz.



**3a**: <sup>1</sup>H-NMR (siehe **2a**):  $\delta = -8.38$  (br. s,  $\Delta\nu/2 = 23$  Hz).



**3b**: <sup>1</sup>H-NMR (siehe **2a**):  $\delta = -8.13/-7.96$  (br. s,  $\Delta\nu/2 = 25$  Hz, 12H),  $-1.25$  (br. s, 4H), 3.34 (br. s, 6H).



*Photochemische Synthese von 3 aus 2*: 50 mg (0.11 mmol) **2a** [0.10 mmol **2b**] werden in 50 ml Toluol gelöst und 15 min (IR-Kontrolle) bei Raumtemp. bestrahlt (150-W-Quecksilber-Hochdrucklampe, Quarzlampen GmbH, Hanau). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. versetzt man den braunen Rückstand mit 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und ca. 3 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, Aktivitätsstufe II) und trocknet bis zur Rieselfähigkeit i. Ölpumpenvak. Bei der Chromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Säule: 30 × 1.5 cm) eluiert man mit Petrolether/Toluol (2:1) eine dunkelbraune Fraktion an **3**; Ausb. 1.2 mg (3.3%) **3a** [1.5 mg, 3.9% **3b**]. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind mit den voranstehend beschriebenen (thermischer Syntheseweg) identisch.

*Röntgenstrukturanalysen*<sup>12)</sup>: **2a [3b]**: C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>As<sub>3</sub>CrO<sub>2</sub> [C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>As<sub>5</sub>Cr<sub>2</sub>], Molmasse 468.0 [777.1]. Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator. Kristallgröße: 0.3 × 0.3 × 0.09 mm [0.65 × 0.25 × 0.15 mm],  $a = 8.4729(3)$  [8.562(1)] Å,  $b = 13.4503(6)$  [21.029(2)] Å,  $c = 13.0364(4)$  Å [14.686(1)] Å,  $V = 1485.7 \text{ \AA}^3$  [2644.0(3) Å<sup>3</sup>], orthorhombisch, Raumgruppe  $P_{nma}$  [monoklin,  $P2_1/n$ ],  $Z = 4$  [4],  $D_{\text{ber.}} = 2.092 \text{ g/cm}^3$  [1.95 g/cm<sup>3</sup>],  $\mu = 46.1 \text{ cm}^{-1}$  [44.3 cm<sup>-1</sup>],  $\omega$ - $\Theta$  Scan. Datensammlung von 1307 [3392] unabhängigen Reflexen bei 20°C,

Tab. 3. Lageparameter der Atome ( $\times 10^4$ ) von **2a** mit äquivalenten Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ );  $U_{\text{eq}}$  definiert als  $1/3$  der Spur der orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Matrix

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Cr	807(2)	2500	131(1)	25(1)
As(1)	941(1)	1622(1)	-1594(1)	49(1)
As(2)	-1407(1)	2500	-1289(1)	55(1)
C(1)	-617(8)	3470(5)	536(5)	38(4)
O	-1452(8)	4071(4)	857(4)	60(4)
C(2)	1850(10)	2500	1648(6)	28(5)
C(3)	2414(7)	1641(5)	1117(4)	30(3)
C(4)	3329(7)	1969(5)	264(4)	32(3)
C(5)	993(12)	2500	2660(7)	46(6)
C(6)	2314(9)	586(5)	1478(5)	48(4)
C(7)	4332(8)	1324(6)	-404(5)	50(5)

Tab. 4. Lageparameter der Atome ( $\times 10^4$ ) von **3b** mit äquivalenten Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ );  $U_{\text{eq}}$  definiert als  $1/3$  der Spur der orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Matrix

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Cr(1)	6438(1)	1983(1)	9044(1)	34(1)
Cr(2)	7470(1)	940(1)	8068(1)	36(1)
As(1)	9121(1)	1873(1)	8451(1)	66(1)
As(2)	8285(1)	1177(1)	9668(1)	75(1)
As(3)	5616(1)	853(0)	9355(1)	72(1)
As(4)	4766(1)	1376(0)	7961(1)	60(1)
As(5)	6935(1)	1997(0)	7387(1)	58(1)
C(1)	9043(11)	590(4)	7008(6)	48(6)
C(11)	10196(12)	984(5)	6481(7)	75(7)
C(12)	11183(16)	576(6)	5868(10)	127(13)
C(2)	9370(10)	261(4)	7819(6)	46(6)
C(21)	10954(10)	222(5)	8299(7)	71(7)
C(3)	8045(10)	-83(4)	8067(6)	45(5)
C(31)	7927(12)	-549(4)	8829(7)	75(8)
C(4)	6873(10)	40(4)	7401(7)	50(6)
C(41)	5272(10)	-279(5)	7382(9)	84(8)
C(5)	7492(12)	449(4)	6741(6)	54(6)
C(51)	6666(14)	645(6)	5873(7)	93(9)
C(6)	4950(11)	2831(4)	9056(6)	52(6)
C(61)	3910(14)	3051(5)	8287(7)	92(9)
C(62)	3044(19)	3685(6)	8510(9)	146(13)
C(7)	6524(11)	3017(4)	9215(7)	55(6)
C(71)	7415(16)	3485(5)	8639(9)	109(10)
C(8)	7044(11)	2741(4)	10026(6)	51(6)
C(81)	8567(11)	2866(6)	10494(8)	91(9)
C(9)	5802(11)	2385(4)	10379(6)	45(6)
C(91)	5809(13)	2046(5)	11272(6)	77(8)
C(10)	4506(10)	2441(4)	9783(6)	44(6)
C(101)	2900(11)	2167(5)	9938(8)	80(8)

$1.5^\circ \leq \Theta \leq 27.5^\circ$  [ $1.5^\circ \leq \Theta \leq 26^\circ$ ], davon 955 [2511] als beobachtet eingestuft [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]. Empirische Absorptionskorrektur,  $\psi$ -Scans, max. Trans. 40.7%, min. Trans. 20.0% [DIFABS]. Strukturlösung mit Patterson-Methode [Direkten Methoden], SHELXS-86 und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen. Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELX-76 Programm. Die Lage der H-Atome wurde berechnet, die CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Gruppen wurden als starre Körper [ $d(\text{C}-\text{H}) = 1.08 \text{ \AA}$ ] mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert.  $R = 0.035$  [0.042],  $R_w = 0.035$  [0.040],  $w = [\sigma^2(F) + 0.00002 [0.0002] F^2]^{-1}$ . 100 [293] Parameter. Maximale Restelektronendichte 0.40 [0.61] e/Å<sup>3</sup>.

#### CAS-Registry-Nummern

**2a**: 121674-94-0 / **2b**: 121674-95-1 / **3a**: 121674-96-2 / **3b**: 121674-97-3 / C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>: 4045-44-7 / C<sub>3</sub>Me<sub>4</sub>Et: 57693-77-3 / As<sub>4</sub>: 12187-08-5 / Cr(CO)<sub>6</sub>: 13007-92-6

<sup>1)</sup> Übersichten: O. J. Scherer, *Comments Inorg. Chem.* **6** (1987) 1; M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *Polyhedron* **6** (1987) 351.

<sup>2)</sup> A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5633; A. S. Foust, C. F. Campana, J. D. Sinclair, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 3047; B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **226** (1982) C5; W. A. Herrmann, B. Koubouris, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **96** (1984) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 812; W. A.

- Herrmann, B. Koumbouris, A. Schäfer, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2472.
- <sup>3)</sup> P. J. Sullivan, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1** (1982) 1547.
- <sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5631. — <sup>4b)</sup> A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4727.
- <sup>5)</sup> I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **96** (1984) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 438.
- <sup>6)</sup> D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1277.
- <sup>7)</sup> M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **94** (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 330 und dort zit. Lit.; P. Stoppioni, M. Peruzzini, *J. Organomet. Chem.* **262** (1984) C5.
- <sup>8)</sup> O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **101** (1989) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 212.
- <sup>9)</sup> O. J. Scherer, W. Wiedemann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **361** (1989) C11.
- <sup>10)</sup> W. Tremel, R. Hoffmann, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2030; siehe auch: E. D. Jemmis, A. C. Reddy, *Organometallics* **7** (1988) 1561.
- <sup>11)</sup> O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Angew. Chem.* **98** (1986) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 363.
- <sup>12)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53999, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[175/89]

Kohlenwasserstoff-verbrückte Metallkomplexe, XIII<sup>1)</sup>Nucleophile Addition von Carbonylmetallaten an kationische Alkin-Komplexe  $[\text{CpL}_2\text{M}(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})]^+$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Fe}$ ):  $\mu\text{-}\eta^1:\eta^1$ -Alkin-verbrückte KomplexeJosef Breimair, Manfred Steimann<sup>2)</sup>, Barbara Wagner<sup>2)</sup> und Wolfgang Beck\*Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 16. Juni 1989

**Key Words:**  $\sigma,\sigma$ -Alkyne-bridged metal complexes / Carbonyl iron, ruthenium, manganese and rhenium compounds**Hydrocarbon-Bridged Complexes, XIII<sup>1)</sup>. – Nucleophilic Attack of Carbonylmetalates on Cationic Alkyne Complexes  $[\text{CpL}_2\text{M}(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})]^+$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ):  $\mu\text{-}\eta^1:\eta^1$ -Alkyne-Bridged Complexes**

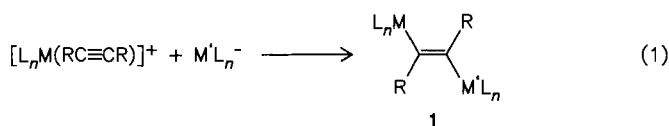
The  $\sigma,\sigma$ -alkyne-bridged complexes  $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}[\mu\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-}(\text{MeO}_2\text{C})\text{C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{ML}_n]$  (**1**) [ $\text{ML}_n = \text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}, \text{Mn}(\text{CO})_5, \text{Re}(\text{CO})_5$ ] are formed by addition of  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{CO})_2]^-$ ,  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ , and  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  to the alkyne ligand of  $[\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{MeO}_2\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})]^+$  and by addition of  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  to  $[\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}(\text{MeC}\equiv\text{CMe})]^+$ . The crystal struc-

ture of **1a** was determined by X-ray diffraction and allows the comparison of bimetallic complexes with  $\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{M}$ ,  $\text{M}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})-\text{M}$ , and  $\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{M}$  bridges. Addition of  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  to  $[\text{Cp}(\text{OC})(\text{L})\text{Fe}(\text{RC}\equiv\text{CR})]^+$  ( $\text{L} = \text{CO}; \text{R} = \text{Me}; \text{L} = \text{P}(\text{OPh})_3, \text{PPh}_3; \text{R} = \text{Et}$ ) yields the complexes  $\text{Cp}(\text{OC})(\text{L})\text{Fe}-\text{Re}(\text{CO})_5$  (**3**) with metal-metal bond.

Die Addition von organischen Nucleophilen an die kationischen Alkin-Eisen-Komplexe  $[\text{CpL}_2\text{Fe}(\text{RC}\equiv\text{CR})]^+$  wurde von Reger eingehend untersucht; sie verläuft hochregioselektiv und führt zu neutralen  $\sigma$ -Alkenyl-Verbindungen  $\text{CpL}_2\text{Fe}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})-\text{Nu}$ <sup>3)</sup>. Die Addition von Carbonylmetallaten an ungesättigte, koordinierte Kohlenwasserstoffe in kationischen Komplexen eröffnete einen gezielten Weg zu verschiedenartigen Kohlenwasserstoff-verbrückten bimetallicen Verbindungen<sup>1,4)</sup>. Durch diesen Reaktionstyp können in gezielter Weise heterobimetalliche Komplexe synthetisiert werden, die als Vorläufer für Katalysatoren von Interesse erscheinen. Die Addition von Carbonylmetallaten an kationische Komplexe, deren Alkin-Liganden als Vier-Elektronen-Donoren wirken, führte zu Dimetalltetrahydranen<sup>1)</sup>. In Fortsetzung dieser Arbeiten fanden wir nun einen rationellen Zugang zu  $\sigma,\sigma$ -Alkin-verbrückten Komplexen. Homodimetalalkene des Typs **A** sind selten, deren Bildung war unseres Erachtens wohl nicht vorhersehbar<sup>5,6)</sup>. In einer interessanten Reaktion lassen sich Alkine in die Metall-Metall-Bindung von (OEP)Rh-Rh(OEP) (OEP = Octaethylporphyrin)<sup>7a)</sup> sowie von einer Reihe Bis(diphenylphosphinomethan-verbrückter Komplexe (Rh, Ir, Pd, Pt)<sup>7b)</sup> einschleiben.  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}[\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-C}(\text{SCH}_3)=\text{C}(\text{CN})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  entsteht als Nebenprodukt bei der Umsetzung von  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeSCH}_3$  mit  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$ <sup>7)</sup>. Heterobimetalliche Komplexe des Typs **A** sind unseres Wissens bisher noch nicht bekannt. Komplexe mit Metall-

Metall-Bindung (Dimetallacyclobutene, **B**) sowie mit weiteren Brücken-Liganden (**C**) wurden häufiger beschrieben<sup>5,8)</sup>.

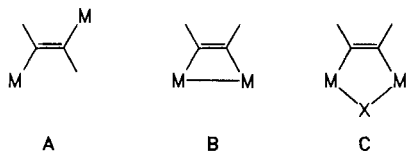
Die Addition von Carbonylmetallaten an die Zwei-Elektronen-Donor-Alkin-Liganden in  $[\text{CpL}_2\text{M}(\text{RC}\equiv\text{CR})]^+$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Fe}$ ) liefert in guten Ausbeuten die  $\eta^1:\eta^1$ -Alkin-verbrückten bimetallicen Verbindungen **1** (Gl. 1).



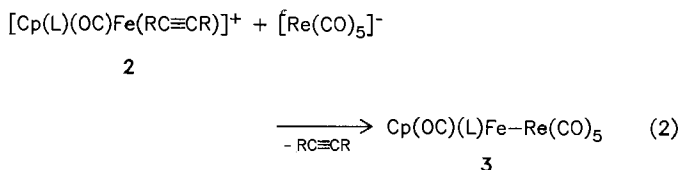
	$\text{L}_n\text{M}$	$\text{M}'\text{L}_n$	R
<b>1a</b>	$\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}$	$\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}$	COOMe
<b>b</b>	$\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}$	$\text{Re}(\text{CO})_5$	COOMe
<b>c</b>	$\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}$	$\text{Mn}(\text{CO})_5$	COOMe
<b>d</b>	$\text{Cp}(\text{PPh}_3)(\text{OC})\text{Fe}$	$\text{Re}(\text{CO})_5$	Me
<b>e</b>	$\text{Cp}(\text{PPh}_3)(\text{OC})\text{Fe}$	$\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}$	Me
<b>f</b>	$\text{CpP}(\text{OPh})_3(\text{OC})\text{Fe}$	$\text{Re}(\text{CO})_5$	Me, Ph

Die Alkin-Komplexe  $[\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{RC}\equiv\text{CR})]^+$  (mit  $\text{RC}\equiv\text{CR} = \text{PhC}\equiv\text{CPh}, \text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}, \text{PhC}\equiv\text{CCO}_2\text{-Et}$ ) sowie  $[\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)]^+$  erwiesen sich gegenüber den oben genannten Carbonylmetallaten als inert. Die kationischen Edukt-Komplexe sind durch Arbeiten von Reger<sup>9)</sup>, Bruce und Treichel<sup>10)</sup> bekannt.

Die Umsetzung der Eisen-Komplexe **2** mit  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  führt unter Eliminierung des Alkins zu den Verbindungen **3**. **3a** wurde durch Umsetzung von  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeI}$  mit  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  schon früher erhalten<sup>11)</sup>. Die Bildung von **3a** nach Gl. 2 erfolgt wesentlich rascher als mit  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeI}$  und schon bei  $-80^\circ\text{C}$ . **3a** entsteht auch bei der Umsetzung



von  $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeL}]^+$  (L = Cyclopenten, Cycloheptatrien) mit  $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ .



	L	R
3a	CO	Me
b	$\text{PPh}_3$	Et
c	$\text{P}(\text{OPh})_3$	Et

Die Bildung und Stabilität der Komplexe vom Typ 1 ist entscheidend abhängig

a) von der Stabilität der Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung, die in der Reihe  $\text{Re} > \text{Ru} \gg \text{Fe}$  abnimmt.

b) von der Natur der Liganden L und von den Alkin-Substituenten. Besonders stabil erweisen sich die Komplexe 1a–c mit dem starken Donor  $\text{PMe}_3$  und der Akzeptorgruppe  $\text{COOMe}$  (Donor-Akzeptor-Prinzip<sup>12</sup>).

Im IR-Spektrum sind die Metallfragmente in 1 und 3 eindeutig an Hand der typischen  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Banden zu erkennen (vgl. Experimenteller Teil). Charakteristisch für Alkin-Brücken in 1a–e ist das Auftreten von jeweils zwei  $\text{CH}_3$ -Signalen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, da die beiden Alkin-Substituenten chemisch nicht mehr äquivalent sind. Auch im IR-Spektrum von 1a–c erscheinen zwei Absorptionen für die CO-Schwingung der Ester-Funktion.

**Struktur von 1a**

Die Molekülstruktur von 1a im Kristall ist in Abb. 1 wiedergegeben. Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten, Tab. 2

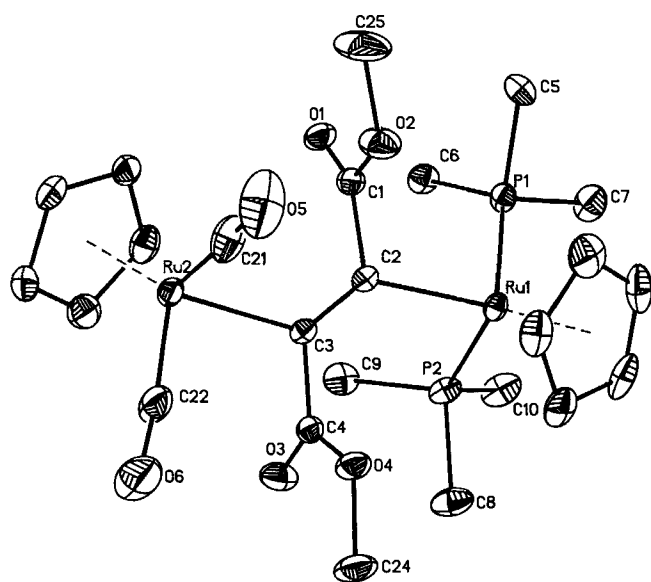
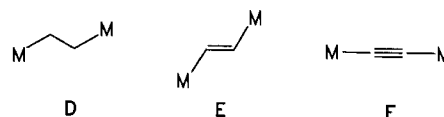


Abb. 1. Struktur von 1a im Kristall; die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

ausgewählte Bindungsabstände und -winkel. Die Struktur beweist die *trans*-Addition (in bezug auf das Ru-Atom) des Carbonylmetallats an das koordinierte Alkin. Ebenso werden organische Nucleophile in der Regel in *trans*-Stellung addiert<sup>3</sup>.

Auffällig ist das relativ stark verzerrte Dimetallaalken-Gerüst (Tab. 2). Die Winkel um die beiden Alken-C-Atome sind sehr verschieden, wohl bedingt durch den Raumbedarf der beiden Metall-Fragmente. Die Dimetallaalken-Einheit ist praktisch planar. Die Summe der Winkel um die beiden Alken-C-Atome beträgt 360 bzw. 358°.

Die Ru–C-Abstände in 1a (216 bzw. 215 pm) sind ähnlich lang wie in  $(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2(\text{H})\text{Ru}(\sigma\text{-naphthyl})$  [216(10 pm)]<sup>13</sup> oder in  $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ru}-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CH}(\text{CF}_3)$  [208(5) pm]<sup>14</sup>. Interessant erscheint der Vergleich der bismetallierten Alkane, Alkene und Alkine vom Typ D–F.



Die C–C-Bindungsabstände in  $(\text{OC})_5\text{ReCH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$ <sup>15</sup> [152.2(17) pm]; 1a [132(5) pm] und  $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Re}(\text{CO})_5$ <sup>16</sup> [120(3) pm] stimmen praktisch mit denen in Ethan (154 pm), Ethen (133 pm) und Ethin (120 pm) überein. Die Metall-Fragmente haben somit wenig Einfluß auf die Länge der zentralen C–C-Bindung.

**Experimenteller Teil**

Die Umsetzungen wurden unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

$\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}[\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})]\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}$  (1a): Eine gelbe Suspension von 140 mg (0.231 mmol)  $[\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Me})]\text{PF}_6$ <sup>10</sup> in 10 ml THF (–78 °C) wird unter Rühren mit einer Lösung von  $\text{Na}[\text{RuCp}(\text{CO})_2]$ , die aus 73.3 mg (0.165 mmol)  $[\text{RuCp}(\text{CO})_2]_2$  durch Reduktion mit Natriumamalgam erhalten wird, versetzt. Nach 1 h wird das braungelbe Reaktionsgemisch auf –15 °C aufgetaut und noch 1 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei dieser Temp. i. Vak. entfernt, wobei ein braungelber, klebriger Rückstand verbleibt. Nachdem der Rückstand bei –78 °C mit 10 ml Pentan gewaschen wurde, extrahiert man bei –10 °C mit 20 ml Pentan 1a, das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. als gelbes Pulver anfällt; Ausb. 109 mg (69%). – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2011 \text{ cm}^{-1}$  s, 1946 s, 1687 m, 1676 m. –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , –60 °C):  $\delta = 5.30$  (s, Cp), 4.45 (s, Cp), 3.61 (s,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 3.49 (s,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 1.35 (d,  $\text{PMe}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = 23.69$  (t,  $\text{PMe}_3$ ), 49.37, 49.66 (OMe), 80.39, 80.58 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 80.48, 89.33 (Cp), 175.59 (CO).

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru}_2$  (682.3) Ber. C 42.20 H 4.98 Gef. 42.19 H 4.91

$\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}[\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})]\text{Re}(\text{CO})_5$  (1b): Das aus 116.8 mg (0.179 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  durch Amalgam-Reduktion synthetisierte  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  wird bei –78 °C zu einer gelben Suspension von 140.0 mg (0.231 mmol)  $[\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{MeO}_2\text{CC}_2\text{CO}_2\text{Me})]\text{PF}_6$ <sup>10</sup> (in 10 ml THF) gegeben. Nach 30 min. Reaktionsdauer wird auf –15 °C aufgetaut und weitere 3 h bei dieser Temp. gerührt, wobei eine gelbbraunliche Suspension entsteht. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. (bei –15 °C) wird der

Rückstand mit 10 ml Pentan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gewaschen und anschließend das gelbe **1b** durch Pentan-Extraktion bei  $-20^{\circ}\text{C}$  isoliert; Ausb. 107.0 mg (59%). — IR (Pentan):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2127\text{ cm}^{-1}\text{ m}$ , 2059 w, 2028 s, 2014 s, 1977 s, 1688 m, 1678 w. —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-52^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 4.47$  (s, Cp), 3.64 (s,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 3.53 (s,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 1.36 (d,  $\text{PMe}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 22.29$  (m,  $\text{PMe}_3$ ), 49.26, 49.59 (OMe), 79.99 (s, Cp), 79.97, 80.03 (C=C), 178.66, 181.64 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 183.68 (Re=CO).

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{O}_9\text{P}_2\text{ReRu}$  (786.7) Ber. C 33.56 H 3.68  
Gef. C 33.94 H 3.86

$\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}[\mu-\eta^1:\eta^1-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})]\text{Mn}(\text{CO})_5$  (**1c**): 242 mg (0.40 mmol)  $[\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{MeO}_2\text{CC}_2\text{CO}_2\text{Me})]\text{PF}_6^{10}$  werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in 10 ml THF vorgelegt (gelbe Suspension) und mit einer Lösung von  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  [100 mg (0.26 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ] versetzt. Nach 20 min wird auf Raumtemp. erwärmt und 3 h gerührt. Hierbei erfolgt eine Farbänderung nach Rotorange. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man einen rotbraunen Rückstand, der bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit Pentan gewaschen und anschließend bei Raumtemp. mit Pentan extrahiert wird. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und mehrstündigem Trocknen i. Hochvak. wird **1c** als rostbraunes Pulver erhalten; Ausb. 209 mg (80%). — IR (Pentan):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2067\text{ cm}^{-1}\text{ m}$ , 2030 w, 2016 w, 1983 m, 1968 s, 1947 m, 1703 w, 1665 vw. —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-50^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 4.61$  (s, Cp), 3.76 (s,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 3.61 (s,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 1.37 (d,  $\text{PMe}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 18.03$  (m,  $\text{PMe}_3$ ), 78.18 (s, Cp), 78.57, 78.64 (C=C).

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{O}_9\text{P}_2\text{MnRu}$  (655.1) Ber. C 40.28 H 4.42  
Gef. C 39.87 H 4.46

$\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}[\mu-\eta^1:\eta^1-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})]\text{Re}(\text{CO})_5$  (**1d**): Einer bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührten rotvioletten Suspension von 330 mg (0.60 mmol)  $[\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}(\text{MeC}_2\text{Me})]\text{BF}_4^{91}$  in 10 ml Pentan setzt man die Lösung (8 ml THF) des durch Natriumamalgam-Reduktion aus 350 mg (0.53 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  erhaltenen  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  tropfenweise zu. Im Laufe von 1.5 h kommt es zum Farbumschlag nach Rosarot. Man läßt auf  $-38^{\circ}\text{C}$  kommen und engt zur Trockene ein. Der rötliche Rückstand wird mit vorgekühltem Pentan (3mal 40 ml) bei  $-40^{\circ}\text{C}$  extrahiert, die Pentan-Lösungen werden vereinigt, und bei  $-40^{\circ}\text{C}$  wird das Pentan bis auf 3 ml i. Vak. entfernt. Der rosafarbene Niederschlag wird vom überstehenden Pentan befreit und anschließend 4 h i. Hochvak. getrocknet [130 mg (40%)], Zers. ab  $40^{\circ}\text{C}$ . — IR (Nujol):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2104\text{ cm}^{-1}\text{ s}$ , 1998 vs, 1968 s, 1915 s. —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-62^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 7.33$  (s, 3 Ph), 4.40 (s, Cp), 2.85 (s, Me), 1.94 (s, Me).

$\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{FeO}_6\text{PRE}$  (791.6) Ber. C 50.07 H 3.31  
Gef. C 50.91 H 3.84

$\text{Ph}_3\text{P}(\text{OC})(\text{Cp})\text{Fe}[\mu-\eta^1:\eta^1-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})]\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}$  (**1e**): 181 mg (0.327 mmol)  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{OC})(\text{Cp})\text{Fe}(\text{MeC}_2\text{Me})]\text{BF}_4^{91}$  werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in 10 ml Pentan vorgelegt (rotviolette Suspension) und mit einer Lösung von  $\text{Na}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  (aus 105 mg (0.236 mmol)  $[\text{RuCp}(\text{CO})_2]_2$ ) versetzt. Es wird nun zuerst 30 min bei  $-78^{\circ}\text{C}$  und anschließend 1 h bei  $-40^{\circ}\text{C}$  gerührt, wobei die Farbe der Suspension nach Rötlichbraun wechselt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bei dieser Temp. wird bei Raumtemp. mehrmals mit Pentan gewaschen. Der schwach rote Rückstand wird bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und die eingeeengte  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung mit Pentan gerührt. Hierbei fällt **1e** nach Entfernen des Lösungsmittels als rosafarbenes Pulver an; Ausb. 95 mg (42%). — IR (Nujol):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1996\text{ cm}^{-1}\text{ s}$ , 1939 s, 1891 s. —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-52^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 7.34$  (m,  $\text{PPh}_3$ ), 5.22 (s, Cp), 4.38 (s, Cp), 2.59 (s, Me), 1.69 (s, Me).

$(\text{PhO})_3\text{P}(\text{OC})(\text{Cp})\text{Fe}[\mu-\eta^1:\eta^1-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Ph})]\text{Re}(\text{CO})_5$  (**1f**): Eine rotviolette Suspension von 283 mg (0.36 mmol)  $[\text{P}(\text{OPh})_3]$

$(\text{OC})(\text{Cp})\text{Fe}(\text{PhC}_2\text{Me})\text{BF}_4^{91}$  in 10 ml Pentan wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit der Lösung (8 ml THF/Raumtemp.) des durch Amalgam-Reduktion aus 210 mg (0.32 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  erhaltenen  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  versetzt. Nach 1.5 h Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wird das Lösungsmittel bei  $-30^{\circ}\text{C}$  abgezogen, wobei ein braungelber klebriger Rückstand verbleibt. Der Rückstand wird mit kaltem Ether ( $-30^{\circ}\text{C}$ ) digeriert und auf eine Chromatographiesäule ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  90, aktiv, neutral, Aktivitätsstufe 1, Merck) aufgebracht (ebenfalls auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlt). Durch Eluieren mit Ether erhält man **1f** als gelbgrünliche Fraktion, die vom Lösungsmittel befreit und anschließend mit wenig kaltem Pentan gewaschen wird; Ausb. 80 mg (25%). — IR (Nujol):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2105\text{ cm}^{-1}\text{ s}$ , 2045 m, 2000 s, 1986 vs, 1969 s, 1959 s, 1926 s. —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-62^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 7.28$  [s,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ , Ph], 4.15 (s, Cp), 2.63 (s, Me).

$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{Re}(\text{CO})_5$  (**3a**): Zu einer gelben Suspension von 300 mg (0.94 mmol)  $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{MeC}_2\text{Me})]\text{BF}_4^{91}$  in 20 ml THF wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Rühren die klare orangefarbene Lösung von  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  (in 8 ml THF), die aus 526 mg (0.81 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  durch Reduktion mit Natriumamalgam synthetisiert wurde, gegeben. Es entsteht innerhalb weniger min eine braungelbe Suspension, die nach 60min. Rühren auf  $-20^{\circ}\text{C}$  aufgetaut und vom Lösungsmittel befreit wird. Der gelbbraune Rückstand wird mit 20 ml Benzol extrahiert, die benzolische Lösung auf etwa 4 ml eingeeengt und mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Benzol}$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  90 aktiv, Aktivitätsstufe 1, Merck) chromatographiert. Das gelbe Eluat erweist sich nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$  (1:2) als analysenreines **3a**; Ausb. 331 mg (70%), Zers. ab  $90^{\circ}\text{C}$ . — IR (Cyclohexan):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2096\text{ cm}^{-1}\text{ s}$ , 1995 vs, 1970 s, 1955 vw, 1928 s. —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 4.04$  (s, Cp).

$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{FeO}_7\text{Re}$  (503.1) Ber. C 28.62 H 0.99  
Gef. C 28.88 H 1.06

$\text{Ph}_3\text{P}(\text{Cp})(\text{CO})\text{Fe}-\text{Re}(\text{CO})_5$  (**3b**): In 15 ml Pentan werden 249 mg (0.43 mmol)  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{OC})(\text{Cp})\text{Fe}(\text{EtC}_2\text{Et})]\text{BF}_4^{91}$  bei  $-78^{\circ}\text{C}$  vorgelegt. Zu dieser violetten Suspension gibt man tropfenweise die durch Amalgam-Reduktion aus 237 mg (0.36 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  hergestellte Lösung (8 ml THF) von  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ , wobei die Farbe der Reaktionslösung innerhalb von 30 min nach Gelbrosa wechselt. Nach Auftauen auf  $-30^{\circ}\text{C}$  wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, wobei ein grüngelber Rückstand verbleibt. Dieser wird mehrmals mit Pentan gewaschen und anschließend mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die eingeeengte  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phase (3 ml) wird mit Pentan überschichtet und 20 h stehen gelassen. Hierbei fallen gelbgrüne Nadeln von **3b** an, die vom Lösungsmittel befreit und i. Hochvak. getrocknet werden; Ausb. 190 mg (60%), Zers. ab  $95^{\circ}\text{C}$ . — IR (Nujol):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2068\text{ cm}^{-1}\text{ s}$ , 2000 m, 1975 vs, 1970 sh, 1942 s, 1875 s. —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 7.44$  (m,  $\text{PPh}_3$ ), 4.24 (d, Cp).

$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{FeO}_6\text{PRE}$  (737.5) Ber. C 47.23 H 2.73  
Gef. C 46.48 H 3.30

$\text{P}(\text{OPh})_3(\text{OC})(\text{Cp})\text{Fe}-\text{Re}(\text{CO})_5$  (**3c**): 226 mg (0.36 mmol)  $[\text{P}(\text{OPh})_3(\text{OC})(\text{Cp})\text{Fe}(\text{EtC}_2\text{Et})]\text{BF}_4^{91}$  werden in 15 ml Pentan vorgelegt und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Tropft man eine  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ -Lösung (8 ml THF) zu [aus 210 mg (0.32 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ], so entsteht innerhalb von 1.5 h ein gelboranger Niederschlag. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bei  $-30^{\circ}\text{C}$  verbleibt ein klebriger orangegelber Rückstand. Durch mehrmaliges Extrahieren mit Pentan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  wird **3c** isoliert. Nach Waschen mit wenig Pentan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  und anschließendem Trocknen i. Hochvak. fällt **3c** als intensiv gelbes Pulver an; Ausb. 169 mg (60%), Zers. ab  $87^{\circ}\text{C}$ . — IR (Nujol):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2080\text{ cm}^{-1}\text{ s}$ , 2005 s, 1982 vs, 1970 sh, 1910 s. —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-62^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 7.34$  [s,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ], 3.83 (s, Cp).

$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{FeO}_9\text{PRE}$  (785.5) Ber. C 44.34 H 2.57  
Gef. C 43.86 H 2.97

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\times 10^{-3}$ ) [ $\text{pm}^2$ ] von **1a**; äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	2060(1)	691(1)	3295(1)	37(1)
Ru(2)	3513(1)	3510(1)	1076(1)	44(1)
C(1)	2026(5)	464(4)	1570(2)	47(1)
C(2)	2348(4)	1578(4)	2249(2)	37(1)
C(3)	3018(4)	2831(3)	2152(2)	37(1)
C(4)	3467(4)	4042(4)	2780(2)	43(1)
O(1)	778(4)	131(3)	1124(2)	61(1)
O(2)	3337(4)	-215(3)	1485(2)	71(1)
O(3)	2710(4)	5019(3)	2932(2)	66(1)
O(4)	4978(3)	4021(3)	3160(2)	55(1)
F(1)	-60(1)	-948(1)	2772(1)	47(1)
C(5)	376(6)	-2514(4)	2152(3)	68(2)
C(6)	-1849(5)	-491(5)	2181(3)	60(1)
C(7)	-946(6)	-1866(6)	3481(3)	79(2)
F(2)	443(1)	2340(1)	3654(1)	49(1)
C(8)	1422(6)	3812(6)	4381(3)	77(2)
C(9)	9310(5)	3257(5)	2928(3)	69(2)
C(10)	8878(5)	1748(6)	4194(3)	78(2)
C(11)	4698(5)	736(6)	3496(3)	67(2)
C(12)	4279(5)	1435(5)	4154(3)	68(2)
C(13)	3317(5)	425(7)	4473(3)	77(2)
C(14)	3159(8)	-872(6)	4016(4)	82(2)
C(15)	4042(6)	-712(6)	3391(3)	84(2)
C(16)	2502(4)	4782(3)	142(2)	67(2)
C(17)	2585	3379	-220	63(2)
C(18)	1567	2431	94	59(1)
C(19)	855	3248	650	65(2)
C(20)	1433	4701	680	73(2)
C(21)	5112(5)	2308(6)	1087(3)	70(2)
O(5)	6148(5)	1615(6)	1072(3)	118(2)
C(22)	5007(7)	4952(6)	1604(3)	86(2)
O(6)	5922(6)	5907(5)	1890(2)	145(2)
C(25)	3211(9)	-1246(6)	815(4)	114(3)
C(24)	4424(6)	4756(5)	6262(3)	76(2)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel  $[\circ]$  in **1a**

Ru(1)-C(2)	214.8(3)	Ru(1)-P(1)	228.9(1)	Ru(1)-P(2)	227.4(1)
Ru(2)-C(3)	216.0(3)	Ru(2)-C(21)	185.3(5)	Ru(2)-C(22)	184.8(5)
C(1)-C(2)	147.4(5)	C(1)-O(1)	121.5(5)	C(1)-O(2)	136.0(5)
C(2)-C(3)	132.0(5)	C(3)-C(4)	147.8(4)	C(4)-O(3)	120.4(5)
C(4)-O(4)	136.2(4)	C(21)-O(5)	114.9(7)	C(22)-O(6)	115.8(7)
C(2)-Ru(1)-P(1)	97.7(1)	C(2)-Ru(1)-P(2)	93.2(1)		
P(1)-Ru(1)-P(2)	92.0(1)	C(3)-Ru(2)-C(21)	89.0(2)		
C(3)-Ru(2)-C(22)	91.6(2)	C(21)-Ru(2)-C(22)	88.5(2)		
C(2)-C(1)-O(1)	127.4(4)	C(2)-C(1)-O(2)	111.3(3)		
O(1)-C(1)-O(2)	121.3(3)	Ru(1)-C(2)-C(1)	110.9(2)		
Ru(1)-C(2)-C(1)	130.5(2)	C(1)-C(2)-C(3)	117.2(3)		
Ru(2)-C(3)-C(2)	127.2(2)	Ru(2)-C(3)-C(4)	108.8(2)		
C(2)-C(3)-C(4)	123.9(3)	C(3)-C(4)-O(3)	127.6(3)		
C(3)-C(4)-O(4)	111.5(3)	O(3)-C(4)-O(4)	120.7(3)		
Ru(2)-C(21)-O(5)	176.1(5)	Ru(2)-C(22)-O(6)	175.1(5)		

Kristallstrukturbestimmung von **1a**<sup>17)</sup>: **1a** wurde aus Pentan kristallisiert und ein Bruchstück der Größe  $0.4 \times 0.2 \times 0.2$  mm i. Vak. in ein Markröhrchen geklebt. — Kristalldaten:  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru}_2$ ;  $M = 682.3$  g/mol; Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $a = 856.6(2)$ ,  $b = 949.7(2)$ ,  $c = 1756.8(3)$  pm;  $\alpha = 96.74(2)$ ,  $\beta = 99.13(2)$ ,  $\gamma = 94.67(2)^\circ$ ;  $V = 1.3941(5)$  nm<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.63$  g · cm<sup>-3</sup>;  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1.21$  mm<sup>-1</sup>. — Datensammlung und Auswertung: Nicolet-R3-Diffraktometer, Meßtemp. 30°C,  $\omega$ -Scan, 2 $\Theta$ -Bereich 4–50°, Scangeschwindigkeit 4–30°/min (Minimum bei  $I < 400$ , Maximum bei  $I > 3000$  counts/s), 12250 Reflexe gemessen, zu 4698 unabhängigen gemittelt ( $R_{\text{Merge}} = 0.0093$ ), davon 4263 beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ], empirische Absorptionskorrektur anhand von 396 Messungen im  $\psi$ -Scan (max. Transmission 0.116, min. Transmission 0.084). — Strukturanalyse und Verfeinerung: Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson- und Fourier-Methoden, 299 Parameter verfeinert, Cyclopentadien-Ringe als idealisierte Fünfringe, H-Atome in berechnete Lagen eingesetzt,  $R = 0.033$ ,  $R_w = 0.035$

$\langle w = 1/[\sigma^2(F) + 0.0003 \cdot F^2] \rangle$ , maximale Restelektronendichte  $0.39 \cdot 10^{-6}$  e · pm<sup>-3</sup>.

CAS-Registry-Nummern

**1a**: 121936-44-5 / **1b**: 121936-45-6 / **1c**: 121936-46-7 / **1d**: 121962-56-9 / **1e**: 121936-47-8 / **1f**: 121962-57-0 / **2a** · BF<sub>4</sub>: 70568-88-6 / **2b** · BF<sub>4</sub>: 70568-97-7 / **2c** · BF<sub>4</sub>: 71341-56-5 / **2** (L = PPh<sub>3</sub>, R = Me) · BF<sub>4</sub>: 70568-99-9 / **2** [L = P(OPh)<sub>3</sub>, R = Ph, Me] · BF<sub>4</sub>: 101248-68-4 / **3a**: 12088-76-5 / **3b**: 121936-48-9 / **3c**: 121936-49-0 / [Cp(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ru(MeO<sub>2</sub>CC<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me)]PF<sub>6</sub>: 76316-20-6

1) XII. Mitteilung: J. Müller, K. Polborn, M. Steimann, W. Beck, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1901.  
 2) Röntgenstrukturanalyse.  
 3) D. L. Reger, *Acc. Chem. Res.* **21** (1988) 229; D. L. Reger, S. A. Klacren, J. E. Babin, R. D. Adams, *Organometallics* **7** (1988) 181; D. L. Reger, K. A. Belmore, E. Mintz, P. J. McElligott, *Organometallics* **3** (1984) 134.  
 4) <sup>4a)</sup> W. Beck, *Polyhedron* **7** (1988) 2255. — <sup>4b)</sup> W. Beck, B. Nicmer, J. Breimair, J. Heidrich, *J. Organomet. Chem.* **372** (1989) 79.  
 5) Übersicht: J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* **83** (1983) 135.  
 6) <sup>6a)</sup> J. S. Settsune, Z. Yoshida, H. Ogoshi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1982**, 983. — <sup>6b)</sup> B. Chaudrct, B. Delavaux, R. Poilblanc, *Coord. Chem. Rev.* **86** (1988) 191. — <sup>6c)</sup> R. Kergoat, M. M. Kubicki, L. C. Gomes de Lima, H. Scordia, E. Guerschais, *J. Organomet. Chem.* **367** (1989) 143.  
 8) M. R. Gagné, J. Takats, *Organometallics* **7** (1988) 561; R. S. Dickson, G. D. Fallon, R. J. Nesbit, G. N. Pain, *Organometallics* **4** (1985) 355 und dort zit. Lit.; R. S. Dickson, G. D. Fallon, S. M. Jenkins, R. J. Nesbit, *Organometallics* **6** (1987) 1240.  
 9) D. L. Reger, C. J. Coleman, P. J. McElligott, *J. Organomet. Chem.* **171** (1979) 73; D. L. Reger, C. J. Coleman, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 3155.  
 10) M. I. Bruce, T. W. Hambley, J. R. Rodgers, M. R. Snow, F. S. Wong, *Aust. J. Chem.* **35** (1982) 1323; P. M. Treichel, D. A. Komar, *Inorg. Chim. Acta* **42** (1980) 277.  
 11) P. Johnston, C.-A. Dickson, A. J. Markwell, L. Denner, J. C. A. Boeyens, N. J. Coville, *Inorg. Chim. Acta* **144** (1988) 185; P. Johnston, G. J. Hutchings, L. Denner, J. C. A. Boeyens, N. J. Coville, *Organometallics* **6** (1987) 1292; A. N. Nesmeyanov, G. G. Dvoryantseva, N. Y. Sheinker, N. E. Kolobova, K. N. Anisimov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* **169** (1966) 843; T. Blackmore, J. D. Cotton, M. I. Bruce, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A.* **1968**, 2931.  
 12) R. Gompfer, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1437.  
 13) U. A. Gregory, S. D. Ibekwe, B. T. Kilbourn, *J. Chem. Soc. A.* **1971**, 1118.  
 14) L. E. Smart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 390.  
 15) K. Raab, U. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B.* **38** (1983) 1466.  
 16) J. Heidrich, M. Steimann, M. Appel, W. Beck, J. R. Phillips, W. C. Troglor, *J. Am. Chem. Soc.*, Manuskript eingereicht; vgl. Lit.<sup>4b)</sup>.  
 17) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53931, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.



Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, LII<sup>1)</sup>

## Bindung von Monosacchariden über die Isocyano- und Carben-Funktion an das Metall-Atom: Chrom(0)-, Wolfram(0)-, Rhodium(III)-, Iridium(III)-, Palladium(II)-, Platin(II)- und Gold(I)-Komplexe von 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-2-desoxy-2-isocyano- $\alpha$ -D-glucose und - $\beta$ -D-glucose

Thomas Pill, Kurt Polborn<sup>\*)</sup> und Wolfgang Beck\*Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 16. Juni 1989

**Key Words:** Isocyanide complexes / Carbene complexes / Transition metal complexes / Carbohydrates / Glucose, 2-deoxy-2-isocyano-, as complex ligand

**Metal-Complexes of Biologically Important Ligands, LII<sup>1)</sup>.** – Binding of Monosaccharides through the Isocyano and Carbene Group to the Metal Atom: Chromium(0), Tungsten(0), Rhodium(III), Iridium(III), Palladium(II), Platinum(II), and Gold(I) Complexes of 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-2-desoxy-2-isocyano- $\alpha$ -D-glucose and - $\beta$ -D-glucose

Stable isocyanide complexes *cis*-Cl<sub>2</sub>Pd(CNR)<sub>2</sub> (**2**), *cis*-Cl<sub>2</sub>Pt(CNR)<sub>2</sub> (**3**), *cis*-Cl<sub>2</sub>Pt(PPh<sub>3</sub>)CNR (**4**), [*trans*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Cl)CNR]<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (**5**), ClAuCNR (**6**), (OC)<sub>5</sub>CrCNR (**7**), (OC)<sub>5</sub>WCNR (**8**), ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh(CNR)Cl<sub>2</sub> (**9**), ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ir(CNR)Cl<sub>2</sub> (**10**) of 1,3,4,6-tetra-O-acetyl-2-desoxy-2-isocyano- $\alpha$ ( $\beta$ )-D-glucose (CNR) as well as carbene

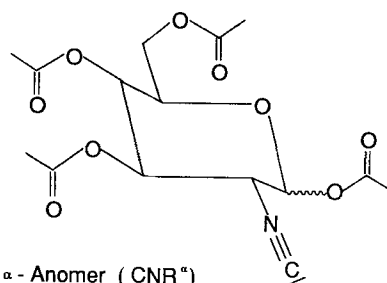
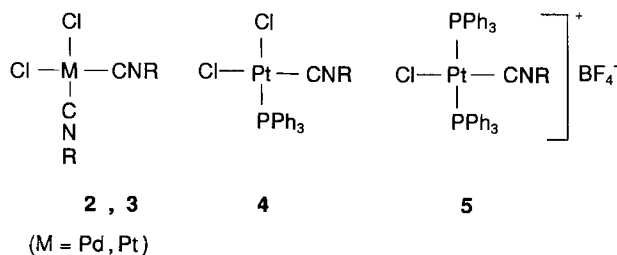
complexes ClAuC(NHR')(NHR) (**11**, **12**) and *cis*-Cl<sub>2</sub>Pt(PPh<sub>3</sub>)C(OR')NHR (**13**, **14**) have been prepared and characterized by their IR and NMR spectra. The structure of **10** has been determined by X-ray crystal structure analysis.

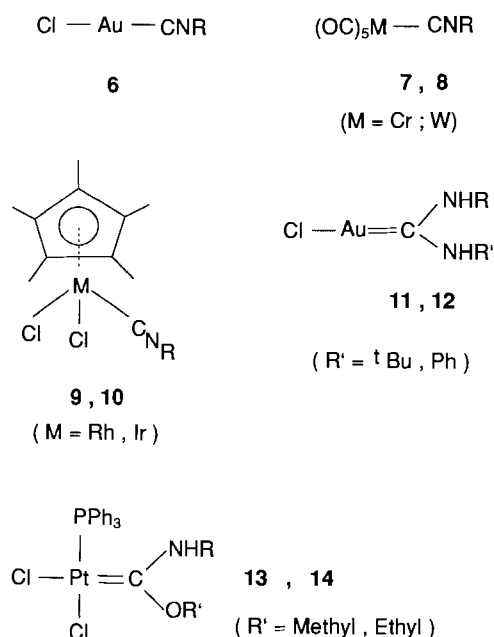
Monosaccharide lassen sich über Hydroxo-<sup>2a)</sup>, Amino-<sup>2b)</sup>, Phosphino-<sup>2c)</sup>, Phosphinito-<sup>2c)</sup>, Carboxylat-<sup>2d)</sup> und Thio-<sup>2e)</sup>-Gruppen sowie über das Kohlenstoff-Atom des Zuckergestüses<sup>2f,5b)</sup> an ein Metall-Atom binden. Solche Komplexe finden u. a. Verwendung in der Medizin<sup>2e,3)</sup> und in der asymmetrischen Katalyse<sup>2c)</sup>. Die Isocyanid-<sup>4a-n)</sup> und die Carbenfunktion<sup>4b)</sup> wurden unseres Wissens bisher zur Koordination von Monosacchariden noch nicht eingesetzt. In Fortführung unserer Arbeiten über Metallverbindungen von Zucker-Derivaten<sup>5)</sup> wird im folgenden eine Reihe von Metallkomplexen mit einem Isocyanid-Derivat von D-Glucose vorgestellt.

Die von Barton et al.<sup>6)</sup> beschriebenen Anomeren von 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-2-desoxy-2-isocyano-D-glucose (**1**) setzen sich mit MCl<sub>2</sub> (M = Pd, Pt), ClAu(SMe<sub>2</sub>), M(CO)<sub>5</sub>THF (M = Cr, W) zu den Komplexen **2**, **3**, **6**, **7**, **8** um. Aus den Chloro-verbrückten Komplexen (Ph<sub>3</sub>P)(Cl)Pt( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Pt(Cl)(PPh<sub>3</sub>), [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> sowie Cp\*(Cl)M( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>M(Cl)Cp\* (M = Rh, Ir) entstehen mit **1** unter Spaltung der Chloro-Brücken die Verbindungen **4**, **5**, **9** und **10**. Die Komplex-Typen **2**–**10** sind mit üblichen Isocyaniden bekannt<sup>4,7)</sup>. An die Isocyanid-Funktion der Platin(II)- und Gold(I)-Komplexe **4**, **6** lassen sich wie an andere Isocyanid-Liganden<sup>4,8)</sup> Amine und Alkohole addieren, wobei die Carben-Komplexe **11**–**14** entstehen.

In den IR-Spektren (Tab. 1) der Komplexe **2**–**6**, **9**, **10** sind die  $\nu$ CN-Banden erwartungsgemäß gegenüber den

freien Liganden **1a**, **b** nach größeren Wellenzahlen verschoben. Hier fungiert der Isocyanid-Ligand im wesentlichen als  $\sigma$ -Donor, während bei den Metall(0)-Verbindungen **7**, **8** wie auch bei den Rh- und Ir-Komplexen **9**, **10** ein wesentlicher M–CNR-Rückbindungsanteil zu erkennen ist. Für die Carben-Komplexe **11**–**14** sind die  $\nu$ NH- sowie die  $\nu$ N–C–N- bzw.  $\nu$ N–C–O-Absorptionen bei 1500–1600 cm<sup>-1</sup> charakteristisch. Das Auftreten von zwei  $\nu$ PtCl- bzw.  $\nu$ CN-Ban-

**1a** :  $\alpha$ -Anomer (CNR <sup>$\alpha$</sup> )**1b** :  $\beta$ -Anomer (CNR <sup>$\beta$</sup> )<sup>\*)</sup> Röntgenstrukturanalyse.



den in **2–4** beweist die *cis*-Struktur dieser Komplexe, während aus dem Bandenmuster der  $\text{PPh}_3$ -Absorption von **5** bei  $500 \text{ cm}^{-1}$ <sup>9)</sup> auf *trans*-Struktur geschlossen werden kann.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale (Tab. 2) der freien Liganden **1a, b** und auch der Komplexe **2–14** lassen sich durch Vergleich mit den Spektren acetylierter Derivate von 2-(Acylamino)-2-desoxyhexosen sowie durch Analyse der Kopplungen vollständig zuordnen<sup>10)</sup>. Im 90-MHz-Spektrum können die Protonen 1-H, 3-H und 4-H des Zuckergerüsts eindeutig identifiziert werden. Das Dublett von 1-H bei tiefem Feld ermöglicht die Bestimmung der Anomeren-Reinheit. Stärker abgeschirmt folgen darauf die Absorptionen von 3- und 4-H; das Aufspaltungsmuster ist jeweils ein Doppel-Dublett, welches sich in einigen Fällen aufgrund gleich großer vicinaler Kopplungen zu den benachbarten Protonen zu einem Triplet vereinfacht. Die Protonen 2-, 5-, 6-, 6'-H erscheinen als Multiplett bei 3,5–4,5 ppm. Durch Aufnahme eines 270-MHz-Spektrums von **6b** konnten auch die Signale dieser vier Gerüstprotonen eindeutig zugeordnet werden (Tab. 2). Die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Acetylgruppen treten bei 2 ppm auf. Im Spektrum von **6b** erscheinen vier Singulets, wobei die 1- und die 6-Acetoxygruppe durch Vergleich mit den Spektren acetylierter Derivate von 2-Amino-2-desoxy-D-glucose erkannt werden können. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1a, b** werden durch Koordination nur wenig verändert. Daher sind in Tab. 2 nur die Daten ausgewählter Verbindungen aufgenommen.

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen (in Nujol/Hostaflon,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\text{CNR}^\alpha$ ,  $\text{CNR}^\beta = 1,3,4,6\text{-Tetra-O-acetyl-2-desoxy-2-isocyano-}\alpha\text{-}$  bzw.  $\beta\text{-D-glucose}$

Verbindung	$\nu(\text{NC})$	$\nu(\text{MCl})$	Sonstige Absorptionen
<b>1a</b> CN-R $^\alpha$	2140s		1735vs, br [ $\nu(\text{CO})$ ]
<b>1b</b> CN-R $^\beta$	2155s		1763vs, br [ $\nu(\text{CO})$ ]
<b>2a</b> PdCl <sub>2</sub> (CN-R $^\alpha$ ) <sub>2</sub>	2260sh, 2230s	340w, 315w	1750vs, br [ $\nu(\text{CO})$ ]
<b>2b</b> PdCl <sub>2</sub> (CN-R $^\beta$ ) <sub>2</sub>	2245s	348m, 309m	1780, 1760, 1738s [ $\nu(\text{CO})$ ]
<b>3a</b> PtCl <sub>2</sub> (CN-R $^\alpha$ ) <sub>2</sub>	2260s, 2230s	350m, 330m	1750vs, br [ $\nu(\text{CO})$ ]
<b>3b</b> PtCl <sub>2</sub> (CN-R $^\beta$ ) <sub>2</sub>	2230sh, 2009s	338w, 325w	1775sh, 1750s, br [ $\nu(\text{CO})$ ]
<b>4a</b> PtCl <sub>2</sub> (CN-R $^\alpha$ )PPh <sub>3</sub>	2220s	337m, 300m	1755vs, br [ $\nu(\text{CO})$ ]; 538s, 514m, 496m [ $\delta(\text{PC}_3)$ ]
<b>4b</b> PtCl <sub>2</sub> (CN-R $^\beta$ )PPh <sub>3</sub>	2228s	340m, 305m	1778, 1745, 1732s [ $\nu(\text{CO})$ ]; 538s, 511m, 497m [ $\delta(\text{PC}_3)$ ]
<b>5a</b> [PtCl(CN-R $^\alpha$ )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub>	2220s	350w	1750s, br [ $\nu(\text{CO})$ ]; 1048vs, br [ $\nu(\text{BF}_4)$ ]; 520s, 510s, 495m [ $\delta(\text{PC}_3)$ ]
<b>5b</b> [PtCl(CN-R $^\beta$ )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub>	2225s	343m	1755s, br [ $\nu(\text{CO})$ ]; 1050vs, br [ $\nu(\text{BF}_4)$ ]; 523s, 512s, 500m [ $\delta(\text{PC}_3)$ ]
<b>6a</b> AuCl(CN-R $^\alpha$ )	2260s	355m	1765, 1755, 1740s [ $\nu(\text{CO})$ ]
<b>6b</b> AuCl(CN-R $^\beta$ )	2255s	352m	1766, 1751, 1736s [ $\nu(\text{CO})$ ]
<b>7a</b> Cr(CO) <sub>5</sub> CN-R $^\alpha$	2154s		2061s, 1960vs, br [ $\nu(\text{CO})$ ]; 1760s, br [ $\nu(\text{CO})$ ]
<b>7b</b> Cr(CO) <sub>5</sub> CN-R $^\beta$	2145s		2053s, 1956vs, br [ $\nu(\text{CO})$ ]; 1754s, br [ $\nu(\text{CO})$ ]

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verbindung	$\nu(\text{NC})$	$\nu(\text{MCl})$	Sonstige Absorptionen
<b>8a</b> $\text{W}(\text{CO})_5\text{CN-R}^\alpha$	2150s		2058s, 1953vs, br $[\nu(\text{CO})]$ ; 1755s, br $[\nu(\text{CO})]$
<b>8b</b> $\text{W}(\text{CO})_5\text{CN-R}^\beta$	2153s		2061s, 1955vs, br $[\nu(\text{CO})]$ ; 1758s, br $[\nu(\text{CO})]$
<b>9a</b> $\text{RhCl}_2(\text{CN-R}^\alpha)\text{cp}^*$	2198s	278m, 240m	1775, 1745, 1732s $[\nu(\text{CO})]$
<b>9b</b> $\text{RhCl}_2(\text{CN-R}^\beta)\text{cp}^*$	2182s	273m, 255m	1763, 1742s $[\nu(\text{CO})]$
<b>10a</b> $\text{IrCl}_2(\text{CN-R}^\alpha)\text{cp}^*$	2181s	295m, 269m	1773, 1744, 1732s $[\nu(\text{CO})]$
<b>10b</b> $\text{IrCl}_2(\text{CN-R}^\beta)\text{cp}^*$	2159s	286m, 263m	1762, 1741s $[\nu(\text{CO})]$
<b>11a</b> $\text{AuCl}[\text{C}(\text{NH-}^t\text{Bu})\text{NH-R}^\alpha]$ $\cdot \text{NH}_2\text{-}^t\text{Bu}$	1560s, 1505w	320m	3260sh, 3210, 3120, 3040s $[\nu(\text{NH})]$ ; 1750s, br $[\nu(\text{CO})]$
<b>11b</b> $\text{AuCl}[\text{C}(\text{NH-}^t\text{Bu})\text{NH-R}^\beta]$ $1/2 \text{NH}_2\text{-}^t\text{Bu}$	1560s, 1503w	319w	3210, 3055m $[\nu(\text{NH})]$ ; 1748s, br $[\nu(\text{CO})]$
<b>12a</b> $\text{AuCl}[\text{C}(\text{NH-Ph})\text{NH-R}^\alpha]$	1593m, 1551s, 1492m	321m	3260m $[\nu(\text{NH})]$ ; 1740s, br $[\nu(\text{CO})]$
<b>12b</b> $\text{AuCl}[\text{C}(\text{NH-Ph})\text{NH-R}^\beta]$	1595m, 1568sh, 1548s, 1496m	316m	3335m, 3278m $[\nu(\text{NH})]$ ; 1752s, 1734sh $[\nu(\text{CO})]$
<b>13a</b> $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)[\text{C}(\text{OMe})\text{NH-R}^\alpha]$	1548m, br	311m, 287m	3200w $[\nu(\text{NH})]$ ; 1748s $[\nu(\text{CO})]$ ; 536s, 509m, 494w $[\delta(\text{PC}_3)]$
<b>13b</b> $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)[\text{C}(\text{OMe})\text{NH-R}^\beta]$	1553s	313m, 287m	3200m $[\nu(\text{NH})]$ ; 1774s, 1758s 1740sh, 1731s $[\nu(\text{CO})]$ ; 538s, 511m, 497m $[\delta(\text{PC}_3)]$
<b>14a</b> $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)[\text{C}(\text{OEt})\text{NH-R}^\alpha]$	1542m, br	310m, 287m	3270w, br $[\nu(\text{NH})]$ ; 1746s, br $[\nu(\text{CO})]$ ; 536s, 508m, 493m $[\delta(\text{PC}_3)]$
<b>14b</b> $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)[\text{C}(\text{OEt})\text{NH-R}^\beta]$	1549s	312m, 286m	3200m $[\nu(\text{NH})]$ ; 1772s, 1753s, 1739sh, 1730s $[\nu(\text{CO})]$ ; 538s, 510m, 498m $[\delta(\text{PC}_3)]$

In den  $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$  (Tab. 3) von **1b**, **6b** und **14b** werden die Signale für alle C-Atome gefunden. Charakteristisch für die Komplexierung des Isocyanids an ein Metall-Ion ist die Hochfeldverschiebung des CNR-Signals gegenüber dem freien Liganden. Typisch für das Carben-Kohlenstoffatom ist das  $^{13}\text{C}$ -Signal bei etwa 195 ppm. Für **14b** wird ein doppelter Satz von Signalen gefunden (Tab. 3), was auf das Vorliegen von Isomeren zurückzuführen ist, die durch gehinderte Rotation um die C–O- bzw. C–N-Bindung des Amino-Alkoxy-Carbenliganden entstehen können<sup>48</sup>. Die beiden Carben-Absorptionen erscheinen durch  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P})$ -Kopplung verdoppelt.

Auch das  $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$  (Tab. 4) des Carbenkomplexes **13b** spricht für das Auftreten zweier Rotamere. Die Kopplungskonstanten  $^1J(^{31}\text{P} - ^{195}\text{Pt})$  der beiden Signale von etwa 4000 Hz zeigen, wie schon das IR-Spektrum, die *cis*-Struktur dieser Verbindung.

Die Kristallstruktur von **10** wurde röntgenographisch bestimmt. Der Molekülaufbau ist in Abb. 1 dargestellt. Tab.

5–7 enthalten die Atomkoordinaten und ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Typisch für Isocyano-Komplexe ist die fast lineare Ir(1)–C(11)–N(1)-Anordnung  $[176.8(29)^\circ]$ . Dagegen ist die C(11)–N(1)–C(12)-Gruppe gewinkelt  $[168.5(20)^\circ]$ . Der Ir(1)–C(11)-Abstand  $[196.7(25)\text{pm}]$  ist ähnlich groß wie in einem Methylisocyanid-Ir(III)-Komplex  $[198.7(10)\text{pm}]^{11}$ . Die Anordnung der Liganden um das Ir-Atom sowie die Sessel-Form des Glucose-Gerüsts entsprechen den Erwartungen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß über die Isocyano- bzw. die Carben-Funktion Monosaccharide sehr fest an ein Metall-Atom/-Ion gebunden werden können. Als besonders stabil erweisen sich die Komplexe **9**, **10**, **13b** und **14b**, die sich erst oberhalb  $200^\circ\text{C}$  zersetzen (Tab. 8).

Die hier vorgestellten Komplexe erscheinen von physiologischem Interesse. Isocyanid-Technetium-Komplexe,  $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CNR})_6]^+$ , wurden als potentielle Radiodiagnostika untersucht<sup>12</sup>. Nach bisherigen Ergebnissen zeigten **2a** und

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten (δ-Werte [ppm]<sup>a</sup>), CDCl<sub>3</sub>) ausgewählter Verbindungen<sup>b</sup>

Verb.	1-H	3-H	4-H	2,5,6,6'-H	Sonstige
<b>1a</b>	6.36 (d; 1H) <i>J</i> <sub>1,2</sub> = 3.4 Hz	5.51 (dd; 1H) <i>J</i> <sub>3,2</sub> = 10.8 Hz <i>J</i> <sub>3,4</sub> = 9.8 Hz	4.98 (dd; 1H) <i>J</i> <sub>4,5</sub> = <i>J</i> <sub>4,3</sub> = 9.8 Hz	4.35–3.66 (m; 4H)	2.20–1.99 (m; 12H, OAc)
<b>1b</b>	5.83 (d; 1H) <i>J</i> <sub>1,2</sub> = 8.7 Hz	5.41 (dd; 1H) <i>J</i> <sub>3,2</sub> = 10.3 Hz <i>J</i> <sub>3,4</sub> = 9.3 Hz	4.97 (dd; 1H) <i>J</i> <sub>4,5</sub> = <i>J</i> <sub>4,3</sub> = 9.3 Hz	4.40–3.69 (m; 4H)	2.19–2.03 (m; 12H, OAc)
<b>6a</b>	6.48 (d; 1H) <i>J</i> <sub>1,2</sub> = 3.7 Hz	5.59 (dd; 1H) <i>J</i> <sub>3,2</sub> = 10.5 Hz <i>J</i> <sub>3,4</sub> = 9.8 Hz	5.04 (dd; 1H) <i>J</i> <sub>4,5</sub> = <i>J</i> <sub>4,3</sub> = 9.8 Hz	4.33–3.90 (m; 4H)	2.25–2.02 (m; 12H, OAc)
<b>6b</b>	6.01 (d; 1H) <i>J</i> <sub>1,2</sub> = 8.3 Hz	5.58 (dd; 1H) <i>J</i> <sub>3,2</sub> = 10.4 Hz <i>J</i> <sub>3,4</sub> = 9.3 Hz	5.06 (dd; 1H) <i>J</i> <sub>4,5</sub> = <i>J</i> <sub>4,3</sub> = 9.3 Hz	4.33 (dd; 1H, 6'-H) <i>J</i> <sub>6',6</sub> = 12.7 Hz; <i>J</i> <sub>6',5</sub> = 4.4 Hz 4.11 (dd; 1H, 6-H) <i>J</i> <sub>6,6'</sub> = 12.7 Hz; <i>J</i> <sub>6,5</sub> = 2.2 Hz 4.06 (dd; 1H, 2-H) <i>J</i> <sub>2,3</sub> = 10.4 Hz; <i>J</i> <sub>2,1</sub> = 8.3 Hz 3.97 (ddd; 1H, 5-H) <i>J</i> <sub>5,4</sub> = 9.3 Hz; <i>J</i> <sub>5,6'</sub> = 4.4 Hz <i>J</i> <sub>5,6</sub> = 2.2 Hz	2.25 (s; 3H, 1-OAc) 2.16 (s; 3H, 6-OAc) 2.08, 2.06 (s; 6H, 3/4-OAc)
<b>11a</b>	6.19 (d; 1H) <i>J</i> <sub>1,2</sub> = 3.0 Hz	5.31 (dd; 1H) <i>J</i> <sub>3,2</sub> = <i>J</i> <sub>3,4</sub> = 10.8 Hz	5.08 (dd; 1H) <i>J</i> <sub>4,5</sub> = <i>J</i> <sub>4,3</sub> = 10.8 Hz	4.36–3.82 (m; 4H + 2H) <sup>c</sup>	2.12–1.97 (m; 12H, OAc) 1.48 [s; C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH] 1.34 [s; koordin. C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ]
<b>11b</b>	5.96 (d; 1H) <i>J</i> <sub>1,2</sub> = 7.5 Hz	5.46 (dd; 1H) <i>J</i> <sub>3,2</sub> = <i>J</i> <sub>3,4</sub> = 9.5 Hz	5.10 (dd; 1H) <i>J</i> <sub>4,5</sub> = <i>J</i> <sub>4,3</sub> = 9.5 Hz	4.58–3.97 (m; 4H + 2H) <sup>c</sup>	2.16–2.02 (m; 12H, OAc) 1.54 [s; C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH] 1.44 [s; koordin. C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ]

<sup>a</sup>) Bezogen auf TMS. — <sup>b</sup>) Jeol FX 90 Q, ausgenommen Verbindung **6b** (Jeol GSX 270). — <sup>c</sup>) Einschließlich verdecktem NH<sub>2</sub>-Signal.

Tab. 3. <sup>13</sup>C-NMR-Daten (δ-Werte [ppm]<sup>a</sup>), CDCl<sub>3</sub>) ausgewählter Verbindungen<sup>b</sup>

Verb.	CN	Ringkohlenstoffe	COCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>
<b>1b</b>	161.75	90.96, 72.65, 71.67, 66.92, 60.99, 55.88	170.23, 169.30, 169.25, 168.25	20.42, 20.39, 20.28, 20.22
<b>6b</b>	138.97	90.10, 72.89, 70.71, 66.78, 60.86, 58.23	170.29, 169.35, 169.22, 168.11	20.68, 20.54, 20.45, 20.40
<b>14b</b> <sup>c</sup>	196.50 (d)   <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>C,P</sub>   = 6.3 Hz	91.13/90.65, 73.54/73.45, 72.43/71.78, 68.65/68.33, 62.06/61.69, 55.85/55.76	172.07/171.17, 170.65/170.54, 170.65/170.26, 168.78/167.59	21.95/21.78, 21.13/20.92, 20.89/20.64, 20.47/20.19
	194.78 (d)   <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>C,P</sub>   = 5.3 Hz			

<sup>a</sup>) Bezogen auf TMS. — <sup>b</sup>) Jeol GSX 270. — <sup>c</sup>) Sonstige: 134.48/134.41, 134.31/134.26, 131.47<sup>d</sup>, 129.61/129.49, 128.44/128.27 (Phenyl); 70.78<sup>d</sup> (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 14.09/14.03 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). — <sup>d</sup>) Verbreitertes Signal.

Tab. 4. <sup>31</sup>P-NMR-Daten (δ-Werte [ppm]<sup>a</sup>), CDCl<sub>3</sub>) ausgewählter Verbindungen<sup>b</sup>

Verb.	δ( <sup>31</sup> P)	<sup>1</sup> <i>J</i> ( <sup>31</sup> P– <sup>195</sup> Pt)
[Pt(μ-Cl)(Cl)PPh <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	14.9	3672 Hz
<b>4a</b>	9.5	3330 Hz
<b>4b</b>	9.2	3335 Hz
[Pt(μ-Cl)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	14.9	
<b>5a</b>	21.9	2197 Hz
<b>5b</b>	18.5	2169 Hz
<b>13b</b>	10.6	3989 Hz
	10.9	4007 Hz

<sup>a</sup>) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externer Standard. — <sup>b</sup>) Jeol GSX 270.

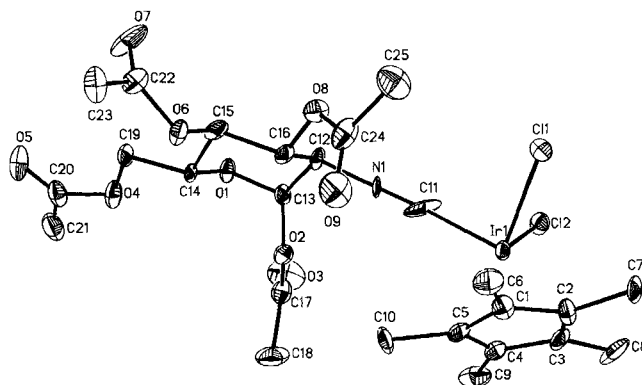


Abb. 1. Struktur von **10** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

**3a** im Agar-Kolonietest (L 1210 Leukämie) nur einen sehr geringen Einfluß auf das Zellwachstum (EC 90 = 1 µg/ml).

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Degussa AG*, Wolfgang, danken wir für großzügige Unterstützung. Der *ASTA-Pharma AG*, Frankfurt, danken wir für die Durchführung von In-vitro-Tests, Herrn *M. Steimann* für wertvolle Hilfe zur Röntgenstrukturanalyse.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden in Schlenkrohren unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel waren absolutiert und Argon-gesättigt. Analysendaten siehe Tab. 8.

Die beiden Anomeren des Isocyano-Zuckers<sup>6</sup>) sowie die Komplexe [Pt(μ-Cl)(Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>13</sup>), [Pt(μ-Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>13</sup>),

Tab. 5. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **10**

	x	y	z	U
Ir(1)	6507(1)	8787(1)	10239(1)	40(1)*
Cl(1)	6427(5)	7669(4)	9190(3)	62(2)*
Cl(2)	6257(4)	7439(4)	11092(3)	56(2)*
C(1)	7439(12)	9937(11)	9699(7)	58(7)*
C(2)	8193	9251	9988	80(11)*
C(3)	8064	9205	10794	70(10)*
C(4)	7232	9862	11002	53(7)*
C(5)	6845	10314	10325	56(7)*
C(6)	7375(22)	10219(19)	8887(17)	84(11)*
C(7)	8997(18)	8640(17)	9534(17)	84(11)*
C(8)	8733(21)	8533(21)	11347(19)	105(13)*
C(9)	6898(23)	9993(21)	11803(15)	92(11)*
C(10)	6021(17)	11146(13)	10237(18)	93(11)*
C(11)	4949(20)	8962(27)	10141(12)	90(14)*
N(1)	4056(10)	9094(10)	10111(9)	42(5)*
C(12)	2978(13)	9345(15)	9927(10)	48(6)*
C(13)	2423(14)	9774(14)	10661(12)	48(6)*
O(1)	1413(10)	10066(10)	10471(7)	50(4)*
C(14)	1410(11)	10801(12)	9876(10)	38(5)*
C(15)	1790(14)	10359(15)	9140(11)	52(6)*
C(16)	2957(14)	9995(15)	9276(10)	43(6)*
C(17)	3068(17)	10724(20)	11663(13)	60(8)*
C(18)	3708(26)	11684(23)	11848(16)	109(13)*
C(19)	232(13)	11196(15)	9841(13)	60(7)*
C(20)	-930(19)	12047(17)	10622(16)	68(8)*
C(21)	-1188(24)	12254(18)	11391(22)	100(15)*
C(22)	987(18)	11052(21)	8050(13)	72(9)*
C(23)	1143(24)	11807(21)	7433(17)	93(12)*
C(24)	4230(22)	9794(22)	8310(13)	72(10)*
C(25)	4658(27)	9069(23)	7734(16)	101(14)*
O(2)	3087(10)	10534(10)	10915(7)	50(4)*
O(3)	2605(23)	10201(19)	12093(11)	129(11)*
O(4)	-26(11)	11514(11)	10574(10)	74(5)*
O(5)	-1468(16)	12241(17)	10092(12)	109(8)*
O(6)	1814(10)	11073(11)	8563(7)	55(5)*
O(7)	279(16)	10519(19)	8073(13)	120(10)*
O(8)	3315(11)	9497(10)	8639(7)	57(4)*
O(9)	4674(15)	10526(17)	8482(13)	104(10)*

\*<sup>3</sup> Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

$\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ )<sup>13</sup>,  $(\text{CH}_3)_2\text{SAuCl}$ <sup>14</sup> und  $[\text{MCl}_2(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ )<sup>13,15</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

*cis*-Dichlorobis(1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-2-desoxy-2-isocyano- $\alpha$ - und - $\beta$ -*D*-glucose)palladium(II) (**2a, b**) und -platin(II) (**3a, b**): Zu einer Suspension von 0.25 mmol  $\text{MCl}_2$  (**2a, 2b**:  $\text{M} = \text{Pd}$ ; **3a, 3b**:  $\text{M} = \text{Pt}$ ) in 5 ml THF (**2a**: in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) tropft man unter Rühren eine Lösung von 179 mg (0.50 mmol) des betreffenden Isocyano-Zuckers in 5 ml THF (**2a**: in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und rührt anschließend 24 h bei Raumtemp. Der ungelöste Rückstand wird abzentrifugiert und die klare, schwach orangefarbene Lösung i. Vak. eingedampft. Mit Ether wird ein farblos Niederschlag gefällt, der nach Abtrennen nochmals mit Ether gewaschen, schließlich i. Vak. bei 50°C getrocknet wird.

*cis*-Dichloro(1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-2-desoxy-2-isocyano- $\alpha$ - und - $\beta$ -*D*-glucose)(triphenylphosphan)platin(II) (**4a, b**): 211 mg (0.20 mmol)  $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  werden in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert, eine Lösung von 179 mg (0.50 mmol) des entsprechenden Isocyanids in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Tab. 6. Bindungslängen (pm) in **10**

Ir(1)-Cl(1)	238.9(6)	Ir(1)-Cl(2)	239.1(5)
Ir(1)-C(1)	217.0(15)	Ir(1)-C(2)	224.1(15)
Ir(1)-C(3)	224.7(15)	Ir(1)-C(4)	218.0(14)
Ir(1)-C(5)	213.1(15)	Ir(1)-C(11)	196.7(25)
C(6)-C(1)	147.4(32)	C(7)-C(2)	152.9(29)
C(8)-C(3)	157.3(33)	C(9)-C(4)	147.5(29)
C(10)-C(5)	154.0(25)	C(11)-N(1)	113.0(28)
N(1)-C(12)	142.6(21)	C(12)-C(13)	157.4(27)
C(12)-C(16)	144.4(27)	C(13)-O(1)	136.4(21)
C(13)-O(2)	139.9(23)	O(1)-C(14)	144.7(21)
C(14)-C(15)	149.9(26)	C(14)-C(19)	156.7(22)
C(15)-C(16)	155.7(25)	C(15)-O(6)	140.3(24)
C(16)-O(8)	138.0(22)	C(17)-C(18)	156.9(41)
C(17)-O(2)	133.5(26)	C(17)-O(3)	118.7(34)
C(19)-O(4)	139.3(27)	C(20)-C(21)	141.3(47)
C(20)-O(4)	134.5(28)	C(20)-O(5)	117.5(34)
C(22)-C(23)	150.6(39)	C(22)-O(6)	135.9(26)
C(22)-O(7)	114.4(34)	C(24)-C(25)	151.0(41)
C(24)-O(8)	134.2(29)	C(24)-O(9)	118.2(36)

Tab. 7. Bindungswinkel (°) in **10**

Cl(1)-Ir(1)-Cl(2)	89.1(2)	Cl(1)-Ir(1)-C(1)	98.6(4)
Cl(2)-Ir(1)-C(1)	154.0(4)	Cl(1)-Ir(1)-C(2)	94.0(4)
Cl(2)-Ir(1)-C(2)	117.5(4)	Cl(1)-Ir(1)-C(3)	122.0(4)
Cl(2)-Ir(1)-C(3)	92.2(4)	Cl(1)-Ir(1)-C(4)	156.6(4)
Cl(2)-Ir(1)-C(4)	100.9(4)	Cl(1)-Ir(1)-C(5)	133.4(4)
Cl(2)-Ir(1)-C(5)	137.2(3)	Cl(1)-Ir(1)-C(11)	88.2(9)
Cl(2)-Ir(1)-C(11)	91.1(9)	C(1)-Ir(1)-C(11)	113.9(11)
C(2)-Ir(1)-C(11)	151.3(10)	C(3)-Ir(1)-C(11)	149.6(10)
C(4)-Ir(1)-C(11)	112.5(10)	C(5)-Ir(1)-C(11)	94.8(12)
Ir(1)-C(1)-C(2)	74.0(4)	Ir(1)-C(1)-C(5)	69.3(4)
Ir(1)-C(1)-C(6)	125.4(13)	C(2)-C(1)-C(6)	123.5(12)
C(5)-C(1)-C(6)	128.4(12)	Ir(1)-C(2)-C(1)	68.5(4)
Ir(1)-C(2)-C(3)	71.8(3)	Ir(1)-C(2)-C(7)	124.3(12)
C(1)-C(2)-C(7)	127.5(12)	C(3)-C(2)-C(7)	124.5(12)
Ir(1)-C(3)-C(2)	71.3(3)	Ir(1)-C(3)-C(4)	68.8(4)
Ir(1)-C(3)-C(8)	125.2(13)	C(2)-C(3)-C(8)	125.3(13)
C(4)-C(3)-C(8)	126.7(13)	Ir(1)-C(4)-C(3)	73.9(4)
Ir(1)-C(4)-C(5)	68.9(4)	Ir(1)-C(4)-C(9)	123.2(14)
C(3)-C(4)-C(9)	121.9(12)	C(5)-C(4)-C(9)	130.1(12)
Ir(1)-C(5)-C(1)	72.2(4)	Ir(1)-C(5)-C(4)	72.7(3)
Ir(1)-C(5)-C(10)	125.6(11)	C(1)-C(5)-C(10)	122.6(12)
C(4)-C(5)-C(10)	129.1(13)	Ir(1)-C(11)-N(1)	176.8(29)
C(11)-N(1)-C(12)	168.5(20)	N(1)-C(12)-C(13)	108.7(14)
N(1)-C(12)-C(16)	110.0(15)	C(13)-C(12)-C(16)	114.1(16)
C(12)-C(13)-O(1)	108.4(16)	C(12)-C(13)-O(2)	105.9(14)
O(1)-C(13)-O(2)	114.2(15)	C(13)-O(1)-C(14)	112.3(13)
O(1)-C(14)-C(15)	109.8(14)	O(1)-C(14)-C(19)	105.6(13)
C(15)-C(14)-C(19)	113.7(15)	C(14)-C(15)-C(16)	107.1(14)
C(14)-C(15)-O(6)	110.2(16)	C(16)-C(15)-O(6)	108.2(14)
C(12)-C(16)-C(15)	109.5(15)	C(12)-C(16)-O(8)	109.2(16)
C(15)-C(16)-O(8)	109.7(15)	C(18)-C(17)-O(2)	110.8(20)
C(18)-C(17)-O(3)	128.3(23)	O(2)-C(17)-O(3)	120.9(23)
C(14)-C(19)-O(4)	106.7(15)	C(21)-C(20)-O(4)	111.0(23)
C(21)-C(20)-O(5)	125.2(25)	O(4)-C(20)-O(5)	123.6(25)
C(23)-C(22)-O(6)	111.0(21)	C(23)-C(22)-O(7)	124.0(24)
O(6)-C(22)-O(7)	124.9(24)	C(25)-C(24)-O(8)	113.0(24)
C(25)-C(24)-O(9)	123.9(26)	O(8)-C(24)-O(9)	123.0(24)
C(13)-O(2)-C(17)	116.4(16)	C(19)-O(4)-C(20)	114.8(18)
C(15)-O(6)-C(22)	116.2(16)	C(16)-O(8)-C(24)	118.3(17)

wird zugetropft und die dabei entstehende schwach trübe, orangefarbene Lösung nach 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird die Lösung i. Vak. eingengt und mit Ether ein gelbstichiger Niederschlag gefällt, der abzentrifugiert, mit wenig kaltem Ether gewaschen und i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet wird.

Tab. 8. Analytische Daten der dargestellten Komplexe

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse			Schmp. [°C]	Farbe Ausb. (%)	
		C	H	N			
<b>2a</b>	C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>18</sub> Pd (891.9)	Ber.	40.40	4.29	3.14	126	farblos
		Gef.	41.24	4.64	3.28	Zers.	80
<b>2b</b>	C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>18</sub> Pd (891.9)	Ber.	40.40	4.29	3.14	153	farblos
		Gef.	40.37	4.35	3.16	Zers.	80
<b>3a</b>	C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>18</sub> Pt (980.6)	Ber.	36.74	3.91	2.86	145	farblos
		Gef.	36.65	4.03	3.00	Zers.	90
<b>3b</b>	C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>18</sub> Pt (980.6)	Ber.	36.74	3.91	2.86	148	farblos
		Gef.	35.98	4.14	2.22	Zers.	95
<b>4a</b>	C <sub>33</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>9</sub> PPt (885.6)	Ber.	44.76	3.87	1.58	124	farblos
		Gef.	45.04	4.36	1.73	Zers.	quantitativ
<b>4b</b>	C <sub>33</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>9</sub> PPt (885.6)	Ber.	44.76	3.87	1.58	134	farblos
		Gef.	43.93	4.01	1.15	Zers.	quantitativ
<b>5a</b>	C <sub>51</sub> H <sub>49</sub> BClF <sub>4</sub> NO <sub>9</sub> P <sub>2</sub> Pt (1199.2)	Ber.	51.08	4.12	1.17	115	farblos
		Gef.	50.53	4.45	1.21		95
<b>5b</b>	C <sub>51</sub> H <sub>49</sub> BClF <sub>4</sub> NO <sub>9</sub> P <sub>2</sub> Pt (1199.2)	Ber.	51.08	4.12	1.17	114	farblos
		Gef.	51.35	4.79	1.17		quantitativ
<b>6a</b>	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> AuClNO <sub>9</sub> (589.7)	Ber.	30.55	3.25	2.38	81	farblos
		Gef.	29.61	3.45	2.17	Zers.	quantitativ
<b>6b</b>	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> AuClNO <sub>9</sub> (589.7)	Ber.	30.55	3.25	2.38	139	farblos
		Gef.	30.92	3.43	2.32	Zers.	quantitativ
<b>7a</b>	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> CrNO <sub>14</sub> (549.4)	Ber.	43.73	3.49	2.55	64	farblos
		Gef.	44.54	3.91	2.74	Zers.	70
<b>7b</b>	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> CrNO <sub>14</sub> (549.4)	Ber.	43.73	3.49	2.55	98	farblos
		Gef.	45.45	4.21	2.73	Zers.	70
<b>8a</b>	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>14</sub> W (681.2)	Ber.	35.26	2.81	2.06	106	farblos
		Gef.	35.62	3.23	2.15	Zers.	85
<b>8b</b>	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>14</sub> W (681.2)	Ber.	35.26	2.81	2.06	131	farblos
		Gef.	35.52	2.76	1.95	Zers.	90
<b>9a</b>	C <sub>25</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>9</sub> Rh (666.4)	Ber.	45.09	5.14	2.10	200	rot
		Gef.	43.89	5.19	1.81	Zers.	quantitativ
<b>9b</b>	C <sub>25</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>9</sub> Rh (666.4)	Ber.	45.09	5.14	2.10	206	rot
		Gef.	44.53	5.52	1.48	Zers.	quantitativ
<b>10a</b>	C <sub>25</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> IrNO <sub>9</sub> (755.7)	Ber.	39.74	4.54	1.85	210	orange
		Gef.	39.16	4.30	1.76	Zers.	quantitativ
<b>10b</b>	C <sub>25</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> IrNO <sub>9</sub> (755.7)	Ber.	39.74	4.54	1.85	182	orange
		Gef.	38.64	4.31	1.29	Zers.	quantitativ
<b>11a</b>	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> AuClN <sub>2</sub> O <sub>9</sub> · NH <sub>2</sub> -tBu (736.0)	Ber.	37.53	5.62	5.71	121	farblos
		Gef.	37.66	5.91	5.15	Zers.	95
<b>11b</b>	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> AuClN <sub>2</sub> O <sub>9</sub> · 1/2 NH <sub>2</sub> -tBu (699.4)	Ber.	36.06	5.12	5.01	120	farblos
		Gef.	35.41	5.22	4.49	Zers.	95
<b>12a</b>	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> AuClN <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (682.9)	Ber.	36.94	3.84	4.10	108	farblos
		Gef.	37.43	4.12	4.18	Zers.	quantitativ
<b>12b</b>	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> AuClN <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (682.9)	Ber.	36.94	3.84	4.10	114	farblos
		Gef.	38.03	3.99	3.67	Zers.	quantitativ
<b>13a</b>	C <sub>34</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>10</sub> PPt (917.6)	Ber.	44.50	4.17	1.53	144	farblos
		Gef.	44.95	4.40	1.56	Zers.	70
<b>13b</b>	C <sub>34</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>10</sub> PPt (917.6)	Ber.	44.50	4.17	1.53	208	farblos
		Gef.	45.25	4.20	1.55	Zers.	75
<b>14a</b>	C <sub>35</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>10</sub> PPt (931.7)	Ber.	45.12	4.33	1.50	151	farblos
		Gef.	44.90	4.37	1.32	Zers.	85
<b>14b</b>	C <sub>35</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>10</sub> PPt (931.7)	Ber.	45.12	4.33	1.50	211	farblos
		Gef.	45.11	4.19	1.36	Zers.	85

*trans*-Chloro(1,3,4,6-tetra-O-acetyl-2-desoxy-2-isocyano- $\alpha$ - und - $\beta$ -D-glucose)bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluorborat (**5a, b**): Zu einer Suspension von 842 mg (0.50 mmol) [PtCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in 10 ml CHCl<sub>3</sub> wird eine Lösung von 357 mg (1.00 mmol) des betreffenden Isocyanids in 5 ml CHCl<sub>3</sub> getropft. Die gegen Ende der Zugabe nur noch schwach trübe Lösung wird zentrifugiert, die klare Lösung zur Hälfte i. Vak. eingengt und schließlich mit Ether ein farbloser Niederschlag gefällt, der mit Ether gewaschen und anschließend i. Vak. bei 50°C getrocknet wird.

Chloro(1,3,4,6-tetra-O-acetyl-2-desoxy-2-isocyano- $\alpha$ - und - $\beta$ -D-glucose)gold(I) (**6a, b**): 147 mg (0.50 mmol) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>S]AuCl und 215 mg (0.60 mmol) des betreffenden Isocyanids werden in ein trockenes Schlenkrohr eingewogen, mit 10 ml Ether versetzt, und die Suspension wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nun wird der entstandene voluminöse, farblose Niederschlag abzentrifugiert, mit 5 ml Ether gewaschen und schließlich bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet.

Pentacarbonyl(1,3,4,6-tetra-O-acetyl-2-desoxy-2-isocyano- $\alpha$ - und - $\beta$ -D-glucose)chrom (**7a, b**): 110 mg (0.50 mmol) Hexacarbonylchrom werden in 50 ml absol. THF gelöst und 3 h mit einer Langkolben-Tauchlampen-Apparatur bestrahlt. Zu der nun gelben klaren Lösung werden 179 mg (0.50 mmol) des entsprechenden Isocyanids gegeben. Dann wird 4 h bei Raumtemp. gerührt. Von der erhaltenen, fast farblosen Lösung wird das Lösungsmittel bis zur Trockne i. Vak. entfernt, der glasartige Rückstand in 10 ml absol. Ether aufgenommen, von Ungelöstem wird abzentrifugiert und erneut zur Trockne gebracht. Aus dem zurückbleibenden farblosen Feststoff wird noch vorhandenes Hexacarbonyl bei 60°C im Ölpumpenvak. absublimiert.

Pentacarbonyl(1,3,4,6-tetra-O-acetyl-2-desoxy-2-isocyano- $\alpha$ - und - $\beta$ -D-glucose)wolfram (**8a, b**): Die Darstellung erfolgt analog zur entsprechenden Chrom-Verbindung (**7**). Das noch vorhandene Hexacarbonyl wird im Gegensatz zu oben mit Pentan ausgewaschen (dreimal je 10 ml), der zurückbleibende, farblose Feststoff im Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet.

Dichloro( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)(1,3,4,6-tetra-O-acetyl-2-desoxy-2-isocyano- $\alpha$ - und - $\beta$ -D-glucose)rhodium(III) (**9a, b**) und -iridium(III) (**10a, b**): Eine Lösung von 179 mg (0.50 mmol) des betreffenden Isocyanids in 2.5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird unter Rühren zur Lösung von 0.25 mmol [Cp\*<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub>] (**9a, 9b**: M = Rh; **10a, 10b**: M = Ir) in 2.5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft und 1/2 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend i. Vak. fast völlig entfernt. Nach Übersichten mit 10–20 ml Pentan entstehen innerhalb 1 d rote (**9a, 9b**) bzw. orangefarbene (**10a, 10b**) Kristalle.

(*tert*-Butylamin)[(*tert*-butylamino)(1,3,4,6-tetra-O-acetyl-2-desoxy- $\alpha$ - und - $\beta$ -D-glucos-2-amino)methylen]chlorogold(I) (**11a, b**) und Chloro[(1,3,4,6-tetra-O-acetyl-2-desoxy- $\alpha$ - und - $\beta$ -D-glucos-2-amino)-(phenylamino)methylen]gold(I) (**12a, b**): 295 mg (0.50 mmol) **6a** bzw. **6b** werden mit 2 ml (etwa 20 mmol) des betreffenden Amins (**11a, 11b**: *tert*-Butylamin; **12a, 12b**: Anilin) versetzt, und die erhaltene, schmutzig-weiße Suspension wird 15 min bei Raumtemp. gerührt. Das überschüssige Amin wird anschließend i. Vak. entfernt und der Rückstand in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Man zentrifugiert, engt z. T. ein und fällt mit 20 ml Ether einen schmutzig-weißen Niederschlag. Dieser wird abzentrifugiert, mit 10 ml Ether gewaschen und schließlich i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet.

*cis*-Dichloro[methoxy(1,3,4,6-tetra-O-acetyl-2-desoxy- $\alpha$ - und - $\beta$ -D-glucos-2-amino)methylen](triphenylphosphan)platin(II) (**13a, b**) und *cis*-Dichloro[ethoxy(1,3,4,6-tetra-O-acetyl-2-desoxy- $\alpha$ - und - $\beta$ -D-glucos-2-amino)methylen](triphenylphosphan)platin(II) (**14a, b**): 177 mg (0.20 mmol) **4a** bzw. **4b** werden in 5 ml des betreffenden Alkohols (**13a, 13b**: Methanol; **14a, 14b**: Ethanol) gelöst und ca. 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird, sofern das Produkt nicht bereits auskristallisiert ist, mit Ether/Pentan (3:2) ein gelblich-weißer Niederschlag gefällt, der abzentrifugiert, mit 10 ml Ether gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet wird.

Kristallstrukturbestimmung von **10**<sup>16)</sup>: C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>IrNO<sub>9</sub>, *M* = 755.66, Kristallgröße: 0.2 × 0.3 × 0.5 mm, orthorhombisch, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (Nr. 19). *a* = 1247.6(2), *b* = 1365.0(3), *c* = 1750.4(4) pm, *V* = 2.9808 nm<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D*<sub>ber.</sub> = 1.683 g · cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  =

46.875  $\text{cm}^{-1}$ . Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung (Graphit-Monochromator),  $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ . — Datensammlung (Enraf-Nonius CAD4):  $T = 22(1)^{\circ}\text{C}$ ;  $4^{\circ} < 2 \text{ Theta} < 50^{\circ}$ ,  $\omega$ -scan, scan-Breite  $1.00 + 0.349 \tan \Theta (^{\circ})$ ; max. Meßzeit: 90 s; 2982 Reflexe gemessen und 2603 [ $I > 3\sigma(I)$ ] beobachtet. Verfeinerte Parameter: 335. Drei Intensitätskontrollreflexe wurden alle 3600 s gemessen. — Lösung mit MULTAN, Verfeinerung mit SHELX 76, Blockverfeinerung: 2 Blöcke,  $R = 0.079$ ,  $R_w = 0.070$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ . Alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome „reitend“ mit gemeinsamen Temperaturfaktoren. Restelektronendichte:  $+5.01$  und  $-4.70 e \cdot \text{pm}^{-3} \cdot 10^6 \text{ am Ir}$ .

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 76695-56-2 / **1b**: 76695-54-0 / **2a**: 122114-47-0 / **2b**: 122209-90-9 / **3a**: 122114-48-1 / **3b**: 122209-91-0 / **4a**: 122114-49-2 / **4b**: 122209-92-1 / **5a**: 122211-07-8 / **5b**: 122114-51-6 / **6a**: 122114-52-7 / **6b**: 122114-53-8 / **7a**: 122114-54-9 / **7b**: 122209-93-2 / **8a**: 122114-55-0 / **8b**: 122209-94-3 / **9a**: 122114-56-1 / **9b**: 122209-95-4 / **10a**: 122114-42-5 / **10b**: 122209-96-5 / **11a**: 122114-43-6 / **11b**: 122114-44-7 / **12a**: 122114-45-8 / **12b**: 122114-46-9 / **13a**: 122114-57-2 / **13b**: 122209-97-6 / **14a**: 122114-58-3 / **14b**: 122114-59-4 /  $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ : 17522-96-2 /  $[\text{PtCl}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ : 19394-83-3 /  $[(\text{CH}_3)_2\text{S}]_2\text{AuCl}$ : 29892-37-3 /  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ : 12354-85-7 /  $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ : 12354-84-6 / Hexacarbonylchrom: 13007-92-6 / Hexacarbonylwolfram: 14040-11-0

<sup>1)</sup> LI. Mitteilung: B. Wagner, U. Taubald, W. Beck, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1031.

<sup>2)</sup> Vgl. z.B. <sup>2a)</sup> S. J. Angyal, *Chem. Soc. Rev.* **9** (1980) 415. — <sup>2b)</sup> Review: S. Yano, *Coord. Chem. Rev.* **92** (1988) 113. — <sup>2c)</sup> Review: H. Brunner, *Synthesis* **1988**, 645, und dort zitierte Literatur. — <sup>2d)</sup> H. A. Tajmir-Riahi, *Inorg. Chim. Acta* **125** (1986) 43. — <sup>2e)</sup> K. C. Dash, H. Schmidbaur in *Metal Ions in Biological Systems* (H. Sigel, Ed.), Bd. 14, S. 179, Marcel Dekker, New York 1982. — <sup>2f)</sup> A. Rosenthal, H. J. Koch, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 871; P. DeShong, G. A. Slough, V. Elango, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7788; H. H. Baer, H. R. Hanna, *Carbohydr. Res.* **102** (1982) 169; J. C. Cheng, G. D. Daves, Jr., *J. Org. Chem.* **52** (1987) 3083; A. Ghosez, T. Göbel, B. Giese, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1807, und dort zitierte Literatur.

<sup>3)</sup> B. M. Sutton in *Platinum, Gold, and Other Metal Chemotherapeutic Agents* (S. J. Lippard, Ed.), ACS Symposium Series **209** (1983) 355, American Chemical Society, Washington, D.C.

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> L. Malatesta, F. Bonati, *Isonitrile Complexes of Metals*, Wiley-Interscience, London 1969. — <sup>4b)</sup> P. M. Treichel, *Adv. Organomet. Chem.* **11** (1973) 21. — <sup>4c)</sup> F. Bonati, G. Minghetti, *Inorg. Chim. Acta* **9** (1974) 95. — <sup>4d)</sup> W. P. Fehlhammer, K. Bartel, A. Völkl, D. Achatz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1044. — <sup>4e)</sup> E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 209. — <sup>4f)</sup> Y. N. Kukushkin, *Sov. J. Coord. Chem.* **11** (1985) 920. — <sup>4g)</sup> K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.

<sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> G. Thiel, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1081. — <sup>5b)</sup> Y. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 1181. — <sup>5c)</sup> Y. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1447.

<sup>6)</sup> D. H. R. Barton, G. Bringmann, G. Lamotte, W. B. Motherwell, R. S. H. Motherwell, A. E. A. Porter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1980**, 2657.

<sup>7)</sup> F. Faraone, V. Marsala, G. Tresoldi, *J. Organomet. Chem.* **152** (1978) 337; J. A. McCleverty, J. Williams, *Transition Met. Chem.* **3** (1978) 201.

<sup>8)</sup> J. A. McCleverty, M. M. M. da Mota, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2571.

<sup>9)</sup> S. H. Mastin, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 1003; H. A. Brune, M. Falck, R. Hemmer, G. Schmidtberg, H. G. Alt, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2791.

<sup>10)</sup> R. U. Lemieux, J. D. Stevens, *Can. J. Chem.* **43** (1965) 2059; T. D. Inch, J. R. Plimmer, H. G. Fletcher, Jr., *J. Org. Chem.* **31** (1966) 1825; D. Horton, W. E. Mast, K. D. Philips, *ibid.* **32** (1967) 1471.

<sup>11)</sup> H. D. Empsall, P. N. Heys, W. S. McDonald, M. C. Norton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1119.

<sup>12)</sup> M. J. Abrams, A. Davison, A. G. Jones, C. E. Costello, H. Pang, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2798; A. G. Jones, M. J. Abrams, A. Davison, J. W. Brodack, A. K. Toothaker, S. J. Adelstein, A. I. Kassis, *Int. J. Nucl. Med. Biol.* **11** (1984) 225.

<sup>13)</sup> W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Ed.), Bd. III, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.

<sup>14)</sup> F. Bonati, G. Minghetti, *Gazz. Chim. Ital.* **103** (1973) 373.

<sup>15)</sup> P. M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 301; *Chem. Soc. Rev.* **10** (1981) 1; J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5970; B. L. Booth, R. N. Haszeldine, M. Hill, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 1299.

<sup>16)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53933, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

# $\pi$ -Complexes of p-Block Elements: Planar Dihydroanthracene in a Menshutkin Complex. Crystal Structure of $\text{Br}_3\text{Sb} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SbBr}_3$

Hubert Schmidbaur\*, Reinhold Nowak, Oliver Steigelmann, and Gerhard Müller

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Received June 16, 1989

**Key Words:** Arene complexes / Antimony(III) complexes / Organoantimony compounds / Dihydroanthracene

Crystals of a 1:2 complex of 9,10-dihydroanthracene and antimony tribromide are obtained from toluene solutions of the components. In the crystal the complex forms corrugated sheets of an inorganic  $(\text{SbBr}_3)_n$  coordination polymer, which are cross-linked by antimony coordination to the benzene rings of the dihydroanthracene molecules (monoclinic, space group  $P2_1/c$ ). The hydrocarbon molecules are also arranged in folded layers. The dihydroanthracene molecules reside on centers of inversion and their carbon skeleton is planar within the

limits of the experiment. With contacts from opposite sides of the molecular plane, the dihydroanthracene is  $\eta^6,(\eta^6)'$ -coordinated to the Sb(III) centers at distances of 3.25 Å. In a very irregular geometry the coordination sphere of the crystallographically equivalent antimony atoms contains bromine neighbours at different distances. – Antimony trichloride and dihydroanthracene form a complex of ambiguous stoichiometry, while bismuth trichloride again gives a 2:1 complex, the structure of which has not yet been determined.

Coordination compounds of antimony(III) halides  $\text{SbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) with neutral aromatic hydrocarbons have been known for more than one hundred years<sup>1,2</sup>. Already in the very early work a confusing variety of stoichiometries has been found even for binary phases obtained with a large number of aromatic hydrocarbons. It was not until recently, however, that information became available on the structures of these compounds<sup>3–8</sup>, and the nature of bonding is still subject of controversy and continued theoretical studies<sup>9,10</sup>.

Investigations with analogous compounds of arsenic(III) and bismuth(III) were initiated much later<sup>11,12</sup>, but their structural chemistry has been developed more rapidly<sup>13–17</sup>, as have studies of related derivatives of tin(II) and lead(II)<sup>18–20</sup> and of gallium(I), indium(I), and thallium(I)<sup>21,22</sup>.

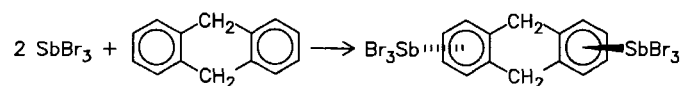
In the present communication we describe the synthesis and the structure of the "Menshutkin complex"<sup>2</sup> formed from  $\text{SbBr}_3$  and 9,10-dihydroanthracene. This study was initiated in an attempt to gain further insight into the nature of the elusive Sb(III)/arene interaction, which is exceptional among the arene complexes of the p-block elements in that the Sb atoms are not centroid ( $\eta^6$ ) above the benzene rings in most cases, but strongly shifted away from the normal to the ring center<sup>2–8,13–16</sup>. Moreover, in polyarenes the Sb atoms are attached either from the same or from opposite sides, and with a variety of Sb-to-ring distances. Though open-sandwich<sup>3–6</sup> and inverse sandwich type complexes<sup>3,4,13–16</sup> are known, it is still not clear what effects govern stoichiometry and structure of the adducts. Previous work with polycyclic arenes has been carried out on complexes of biphenyl<sup>5</sup>, naphthalene<sup>3</sup>, pyrene<sup>4,5</sup>, and phenanthrene<sup>4</sup>. These examples feature conjugated  $\pi$  systems with (biphenyl) and without (pyrene, phenanthrene) rotational flexibility. It

appeared that dihydroanthracene would serve as a prototype for non-conjugate and rotationally hindered systems, where only a butterfly motion remains as conformational flexibility.

The butterfly conformation of dihydroanthracene is a point of interest in its own right. Experimental<sup>23</sup> and theoretical studies<sup>24,25</sup> have shown that the system is highly sensitive even to subtle changes in the substitution pattern, in complexation, and in the environment (solvent, crystal packing). Adduct formation with  $\text{SbX}_3$  molecules could serve as another example where "weak forces" have marked effects on the molecular geometry and associated physical properties.

## Preparation and Properties of $\text{Br}_3\text{Sb} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SbBr}_3$

Solutions of freshly distilled antimony tribromide in anhydrous toluene develop a red colour on addition of semi-equivalent quantities of pure 9,10-dihydroanthracene and heating to reflux temperature. On slow cooling to  $-30^\circ\text{C}$  colourless transparent crystals are formed (yield 72%) with melting point  $95–96^\circ\text{C}$ . The product is stable in dry air, but extremely hygroscopic. Results of elemental analyses confirm the 2:1 stoichiometry of the adduct.



Experiments with the components in a different molar ratio (including in particular 1:1) also gave only the 2:1 complex. Attempts of recrystallisation from inert solvents like petroleum ether lead to ill-characterized oily phases.



## Crystal Structure

Crystals of the title compound are monoclinic, space group  $P2_1/c$ . In the structure the original components are still easily recognized (Figures 1–3): Two molecules of  $\text{SbBr}_3$  together with one molecule of dihydroanthracene form the building blocks of a three-dimensional coordination polymer. The molecular unit features a dihydroanthracene donor, the center of which coincides with a crystallographic center of inversion, with two  $\text{SbBr}_3$  acceptors attached approximately centroid above the benzene rings on opposite sides of the molecular plane (Figure 1). The deviations of the carbon skeleton from planarity are within the limits of the experiment. These molecular units are associated by intermolecular  $\text{Sb}-\text{Br}$  contacts. The coordination sphere of each of the crystallographically equivalent antimony atoms thus contains not only the three closely bonded bromine atoms required by stoichiometry [at 2.502(1), 2.532(1), and 2.538(1) Å], but two more at 3.500(1) and 3.669(1) Å and one at 4.035(1) Å. Its coordination geometry is strongly distorted and only poorly reminiscent of a pentagonal bipyramid (with the arene assigned to one of the vertices) (Figure 2).

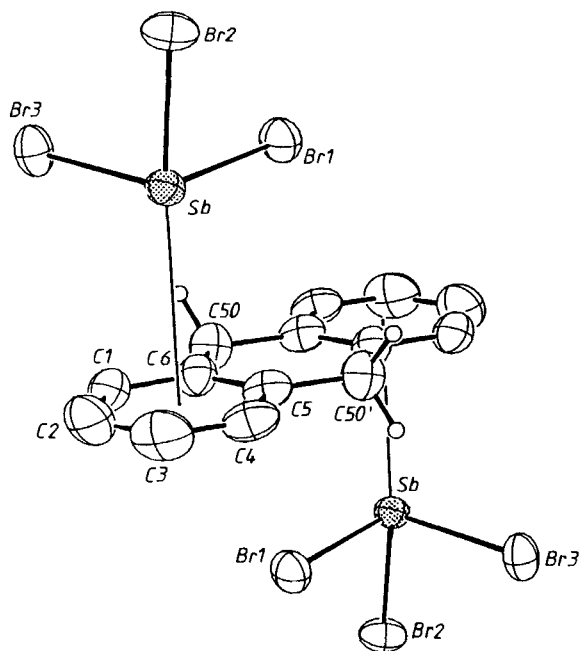


Figure 1. Molecular unit in the crystal structure of  $\text{Br}_3\text{Sb} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SbBr}_3$  (ORTEP, 50% probability ellipsoids)

The distance of the antimony atom from the molecular plane is 3.25 Å, while the distance between the metal atom and the center of the ring (E) is 3.27 Å. Accordingly, the angle formed between the normal to the plane and the line connecting the metal atom and the center of the benzene ring ( $\text{Sb}-\text{E}$ ) is only  $5.8^\circ$ . These data indicate that the antimony atom is located approximately centroid above the benzene ring and can be referred to as hexahapto-bonded ( $\eta^6$ ), which is more the exception than the rule among the

Menshutkin complexes, whose structures have been determined. Inspection of the crystal packing shows that folded “organic” layers (composed of stacks of the hydrocarbons) alternate with corrugated sheets of the “inorganic” antimony tribromide polymer. Through the  $\text{Sb}$ -to-arene coordination the three-dimensional network of the “organometallic” polymer is produced.

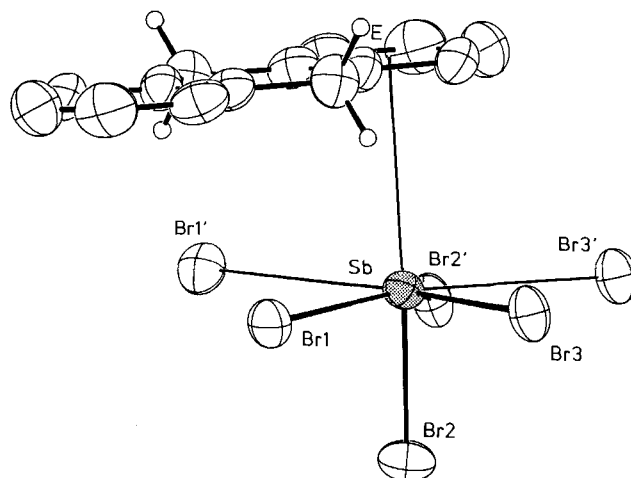


Figure 2. Coordination sphere of the antimony atom in  $\text{Br}_3\text{Sb} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SbBr}_3$

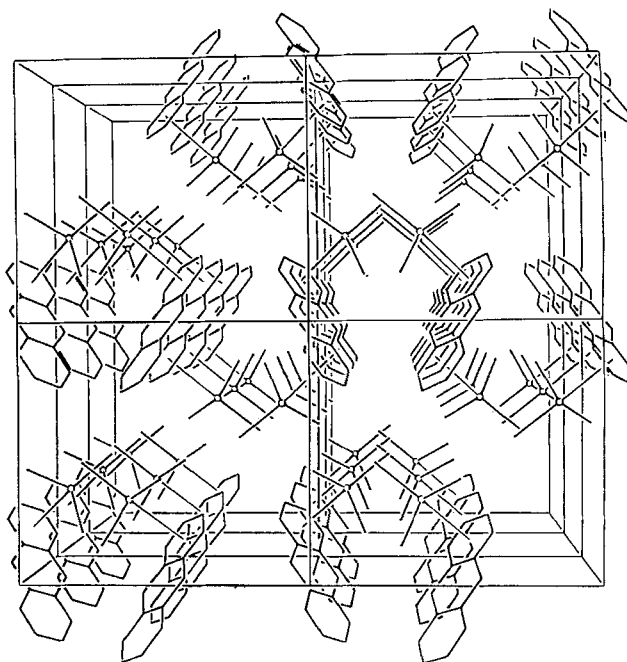


Figure 3. Crystal packing in  $\text{Br}_3\text{Sb} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SbBr}_3$

There are many parallels for this structural principle in the realm of arene complexes of p-block elements. These are not only found with other “Menshutkin complexes” of antimony(III)<sup>3–8</sup>, but also with arene complexes of bismuth(III)<sup>13,14,17</sup> and tin(II)<sup>18,19</sup> or gallium(I), indium(I), and thallium(I)<sup>21,22</sup>. It is important to note that many of

these have high thermal stability, which proves that the collective association through relatively weak forces can produce rigid and robust systems with notoriously poor arene complexing centers.

The crystal structure of 9,10-dihydroanthracene has been determined three times<sup>23–24</sup>, and consistently the molecule has been found to be folded. According to the most recent studies the two benzene rings form an angle of 144.5°<sup>24</sup>. This is in contrast to most of the theoretical investigations, which favour a planar system. The energy well of the planar conformation of the isolated molecule is quite shallow, however, and the energies required for bending are small<sup>25,26</sup>. It is therefore quite possible that crystal packing or solvation may induce a bent structure as observed in the experiments.

Only very few complexes and addition compounds of dihydroanthracene (charge-transfer complexes) have so far been prepared and isolated<sup>26–28</sup> but only in one case have structural data become available<sup>23b</sup> [9,10-dihydroanthracene-2(1,3,5-trinitrobenzene)].

In this situation the structure of the title compound is very important. The results are proof that it is indeed very easy to induce molecular planarity even by weak interactions as operative in the present case. There is ample experimental evidence that arene complexation by metals of the groups 13 to 15 generally ranks among "weak forces", with enthalpy changes of only a few kcal involved. These, and a poorly defined contribution from crystal packing, are obviously sufficient to generate a flat molecular geometry for the dihydroanthracene molecule. Therefore it is probably unrealistic to speculate about a change in the small interactions of the  $\pi$  systems or in the hybridization of the ring carbon atoms as the origin for the change in conformation observed on going from the free hydrocarbon to its 1:2 complex with antimony tribromide. Unfortunately, experiments with antimony trichloride and dihydroanthracene have only lead to oily products of unknown composition and structure. On addition of small amounts of tetrachloromethane a colourless solid was obtained, which could not be crystallized, however, and the elemental analyses of which gave erratic results.

A 1:2 complex of dihydroanthracene could be obtained with BiCl<sub>3</sub>, but its structure is as yet unknown.

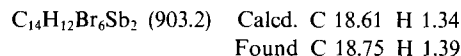
This work has been supported by *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (Leibniz-Programm) and by *Fonds der Chemischen Industrie*. We thank Mr. J. Riede for careful X-ray data collection.

## Experimental

All experiments were carried out under dry, pure nitrogen. Glassware was oven-dried and filled with nitrogen. Toluene was dried with sodium metal, distilled under nitrogen, and stored over molecular sieve (4 Å). Antimony tribromide was distilled over antimony metal prior to use. Dihydroanthracene was recrystallized twice from diethyl ether.

$[\eta^2, (\eta^6)']$ -9,10-Dihydroanthracene]bis[tribromoantimony(III)]: The mixture of antimony tribromide (2.80 g, 7.75 mmol) and 9,10-dihydroanthracene (0.69 g, 3.90 mmol) in toluene (20 ml) is heated for 1 h under reflux. The clear solution turns slightly purple. Over a period of several days it is cooled slowly to  $-30^\circ\text{C}$ . Colourless,

clear crystals separate. The mother liquor is decanted, the crystals are collected and dried in vacuo. Yield 2.50 g (72%), m.p. 95–96°C. The compound is stable under nitrogen and in vacuo at room temp., but extremely hygroscopic. Attempts of recrystallisation from petroleum ether yielded oily products.



The same experimental procedure with the reagents in a 2:1 or 1:1 molar ratio give the same 1:2 complex.

Experiments carried out under similar conditions, but using antimony trichloride instead of tribromide, lead to the separation of oily phases of varied composition. Addition of 5% (v/v) of tetrachloromethane to the solutions affords a colourless solid. Its elemental analyses could not be assigned to an even-numbered molar ratio of the components: Found C 36.72, H 2.60, calcd. for C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>3</sub>Sb (408.35): C 41.18, H 2.96. Calcd. for C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>Sb<sub>2</sub> (636.45): C 26.42, H 1.90. No single crystals could be grown for further investigations.

(9,10-Dihydroanthracene)bis[trichlorobismuth(III)]: A mixture of 9,10-dihydroanthracene and bismuth trichloride in the molar ratio 1:2 in toluene gives a product, which is crystallized from toluene/petroleum ether (50:50) at 0°C as a pale-yellow powder of decomposition temperature 171°C. No single crystals could be grown. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (810.9) Calcd. C 20.74 H 1.49 Found C 20.19 H 1.93

Table 1. Crystal structure determination data for the compound Br<sub>3</sub>Sb · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · SbBr<sub>3</sub>

Formula C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>6</sub> Sb <sub>2</sub> , <i>M</i> , 903.18	
$a = 11.189(2)$ , $b = 12.396(1)$ , $c = 7.674(1)$ Å; $\beta = 90.75(1)^\circ$	
$V = 1064.3$ Å <sup>3</sup> , $Z = 2$ , $\rho_{\text{calc}} = 2.818$ g · cm <sup>-3</sup> , space group <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (Nr. 14)	
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 137.1$ cm <sup>-1</sup> , graphite monochromator, $T = 23^\circ\text{C}$ , $(\sin \Theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.637$ , $hkl$ range 15, 16, $\pm 10$	
2547 measured reflexions, 2309 unique reflexions ( $R_{\text{int}} = 0.018$ ), 1792 observed reflexions [ $F_o > 2\sigma(F_o)$ ], 100 refined parameters, $R$ ( $R_w$ ) = 0.040 (0.031), where $R = \Sigma( F_o  -  F_c )/\Sigma F_o $ and $R_w = [\Sigma w( F_o  -  F_c )^2/\Sigma w F_o^2]^{1/2}$ , $w = 1/\sigma^2(F_o)$ , $Q_{\text{min}}(\text{max/min}) = +1.10/-1.36$ e/Å <sup>3</sup>	

Table 2. Selected interatomic distances [Å] and angles [°] with standard deviations in units of the last significant figure in parentheses for Br<sub>3</sub>Sb · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · SbBr<sub>3</sub>

Sb-Br1	2.538(1)	Sb-Br1'	3.669
Sb-Br2	2.502(1)	Sb-Br2'	4.035
Sb-Br3	2.532(1)	Sb-Br3'	3.500
Sb-E	3.27		
C1-C2	1.38(1)	C5-C6	1.37(1)
C2-C3	1.38(1)	C6-C1	1.40(1)
C3-C4	1.34(1)	C6-C50	1.51(1)
C4-C5	1.41(1)	C5-C50'	1.51(1)
Br1-Sb-Br2	93.4(1)		
Br1-Sb-Br3	92.6(1)		
Br2-Sb-Br3	96.3(1)		
C1-C2-C3	119.6(9)	C5-C6-C1	119.6(7)
C2-C3-C4	120.5(8)	C6-C1-C2	120.3(8)
C3-C4-C5	121.0(8)	c1-C6-C50	118.3(8)
C4-C5-C6	119.0(8)	C5-C6-C50	119.6(7)

Table 3. Fractional atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for  $\text{Br}_3\text{Sb} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SbBr}_3$ 

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
SB	0.32981(5)	0.38280(4)	-0.00328(6)	0.029
BR1	0.17805(8)	0.31367(7)	0.2129(1)	0.036
BR2	0.46993(9)	0.22862(7)	0.04952(9)	0.052
BR3	0.42372(9)	0.50918(7)	0.21858(9)	0.030
C1	0.1985(8)	0.6298(7)	-0.097(1)	0.039
C2	0.2519(9)	0.6169(8)	-0.257(1)	0.049
C3	0.209(1)	0.5396(9)	-0.371(1)	0.064
C4	0.1152(9)	0.4777(7)	-0.3287(9)	0.056
C5	0.0595(8)	0.4888(7)	-0.1657(9)	0.045
C6	0.1014(8)	0.5652(6)	-0.051(1)	0.033
C50	0.0453(8)	0.5832(7)	0.1246(9)	0.040

Crystal-Structure Determination: Enraf-Nonius CAD4 diffractometer, Mo-K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ , graphite monochromator.

Table 1 contains crystal data as well as details of data collection and structure refinement. The intensity data were corrected for Lp effects and non-linearly for decay (-4.4%) during data collection. An empirical absorption correction based on  $\psi$  scans of 9 reflexions was applied to the data (rel. transmission: 0.24–1.00; crystal size  $0.1 \cdot 0.28 \cdot 0.30 \text{ mm}^3$ ). The structure was solved by automated Patterson methods (SHELXS-86) and refined by full-matrix least-squares (SHELXL-76). All H atoms were included at idealized positions but not refined, while all other atoms were refined with anisotropic displacement parameters. Further crystal structure data have been deposited at Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, FRG. Inquiries should be accompanied by the depository number CSD-54200, the names of the authors and the full literature reference.

#### CAS Registry Numbers

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot 2 \text{ SbBr}_3$ : 122213-21-2 /  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot 2 \text{ BiCl}_3$ : 122213-22-3 /  $\text{SbBr}_3$ : 7789-61-9 /  $\text{SbCl}_3$ : 10025-91-9 /  $\text{BiCl}_3$ : 7787-60-2 / 9,10-dihydroanthracene: 613-31-0

- W. Smith, *J. Chem. Soc. (London)* **35** (1879) 309; W. Smith, G. W. Davis, *ibid.* **41** (1882) 411.
- B. N. Menshutkin, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **43** (1911) 1275 and 1805.
- R. Hulme, J. C. Scruton, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2448; R. Hulme, J. T. Szymanski, *Acta Cryst., Sect. B*, **25** (1969) 753; R. Hulme, D. J. E. Mullen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 802. For the crystal structures of  $\text{SbBr}_3$ , see: D. W. Cushen, R. Hulme, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2218 and **1964**, 4162.
- A. Demalde, A. Mangia, M. Nardelli, G. Pelizzi, M. E. Vidoni Tani, *Acta Cryst., Sect. B*, **28** (1972) 147; G. Peyronel, I. M. Vezzosi, S. Buffagni, *Inorg. Chim. Acta* **4** (1970) 605; G. Bombieri, G. Peyronel, J. M. Vezzosi, *ibid.* **6** (1972) 349.
- A. Lipka, D. Mootz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440** (1978) 217; *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 695; A. Lipka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440** (1978) 224; **466** (1980) 195; D. Mootz, V. Händler, *ibid.* **521** (1985) 122.

- C. Shinomiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **15** (1940) 259; H. Nagita, T. Okuda, M. Kashima, *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 1076.
- K. S. Grechishkin, I. A. Kyuntsel, *Opt. Spektrosk.* **16** (1964) 87; M. F. Shostakovskii, O. K. Poleshchuk, Y. K. Maksyutin, I. G. Orlov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1973**, 15; *Bull. Acad. Sci. USSR* **1973**, 13; N. K. Kondratov, *Zh. Obshch. Khim.* **49** (1979) 1832; *J. Gen. Chem. USSR* **49** (1979) 1610.
- H. H. Perkampus, E. Schönberger, *Chem. Phys. Lett.* **44** (1976) 348; *Z. Naturforsch., Teil B*, **31** (1978) 143.
- H. H. Perkampus, *Wechselwirkungen von  $\pi$ -Elektronensystemen mit Metallhalogeniden*. Springer-Verlag, Berlin 1973.
- H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **97** (1985) 893; *Angew. Chem. Int. Ed.* **24** (1985) 893.
- D. Biedenkapp, A. Weiß, *Z. Naturforsch., Teil B*, **23** (1968) 174; R. A. Shaw, B. C. Smith, C. P. Thakur, *Liebigs Ann. Chem.* **713** (1968) 30; M. Z. Yusupov, V. S. Grechishkin, A. T. Kosulin, V. P. Anferov, V. S. Versilov, *Org. Magn. Res.* **3** (1971) 515; M. I. Vakhnin, V. S. Grechishkin, *Zh. Fiz. Khim.* **50** (1976) 314 [*Chem. Abstr.* **84** (1976) 141471]; V. S. Grechishkin, V. P. Anferov, M. Z. Yusupov, *Yad. Kvadrupolnyi Rezon.* **1** (1976) 43 [*Chem. Abstr.* **91** (1979) 65777].
- G. Peyronel, S. Buffagni, I. M. Vezzosi, *Gazz. Chim. Ital.* **98** (1968) 147; G. Peyronel, I. M. Vezzosi, S. Buffagni, *Inorg. Chim. Acta* **4** (1970) 605.
- A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **98** (1986) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1986) 725.
- H. Schmidbaur, J. M. Wallis, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1837; H. Schmidbaur, R. Nowak, A. Schier, J. M. Wallis, B. Huber, G. Müller, *ibid.* **120** (1987) 1829.
- H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **99** (1987) 248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 234.
- H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* **6** (1987) 2266.
- W. Frank, J. Weber, E. Fuchs, *Angew. Chem.* **99** (1987) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 74.
- M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, A. G. Gash, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2135; M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 751; P. F. Rodesiler, T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 7405; A. G. Gash, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 2429.
- J. L. Lefferts, M. B. Hossain, K. C. Molloy, D. van der Helm, J. J. Zuckerman, *Angew. Chem.* **92** (1980) 326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 306.
- H. Schmidbaur, T. Probst, B. Huber, G. Müller, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **365** (1989) 53; H. Schmidbaur, T. Probst, B. Huber, O. Steigelmann, G. Müller, *Organometallics*, in the press.
- H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* **5** (1986) 1647; *Z. Naturforsch., Teil B, Chem. Sciences* **42** (1987) 147; M. Uson-Finkeneller, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *ibid.* **41** (1986) 346; H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *ibid.* **43** (1988) 1447; H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 1742.
- J. Beck, J. Strähle, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1381; S. H. Strausz, M. D. Noiro, O. P. Anderson, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 3850; **26** (1987) 2216.
- <sup>23a)</sup> W. G. Ferrier, J. Iball, *Chem. Ind. (London)* **1954**, 1296. — <sup>23b)</sup> F. H. Herstein, M. Kapon, G. M. Reisner, *Acta Cryst., Sect. B*, **42** (1986) 181. — <sup>23c)</sup> J. P. Reboul, Y. Odon, C. Caranoni, J. C. Soyfer, J. Barbe, G. Pepe, *Acta Cryst., Sect. C*, **43** (1987) 537.
- P. W. Rabideau, J. L. Mooney, K. B. Lipkowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 8130; K. B. Lipkowitz, P. W. Rabideau, D. J. Raber, L. E. Hardee, P. v. R. Schleyer, A. J. Kos, R. A. Kahn, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1002.
- A. Sygula, T. A. Holak, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2893.
- A. C. Sievert, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 489.
- C. Elschenbroich, R. Möckel, E. Bilger, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 375.
- T. Kuroi, Oita Daigaku, *Kyoikugakubu, Kenkyu Kiyo, Shizenkagaku* **3** (1969) 42 [*Chem. Abstr.* **74** (1969) 118315].

[188/89]

Übergangsmetall-substituierte Acylphosphane und Phosphaalkene, XII<sup>1)</sup>. – Übergangsmetall-Schwefelylid-Komplexe, XXVII<sup>2)</sup>

## Zur Umwandlung des Phosphaalkenyleisen-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{(CO)}_2\text{FeP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in $\eta^3$ -Phosphaallyleisen-Komplexe mittels $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$ : Synthese und Molekülstruktur der beiden Isomeren von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{Fe}\{\eta^3\text{-P}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CHC}=\text{O})\}$

Lothar Weber<sup>\*a</sup>, Ewald Lücke<sup>b</sup> und Roland Boese<sup>b</sup>

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld<sup>a</sup>,  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 16. Juni 1989

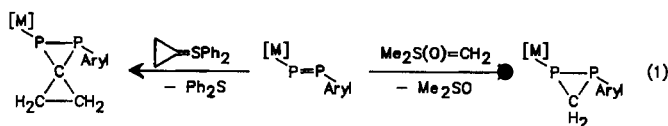
**Key Words:** Phosphaallyl complexes / Sulfur ylides

**Transition-Metal-Substituted Acylphosphines and Phosphaalkenes, XII<sup>1)</sup>. – Transition-Metal Sulfur Ylide Complexes, XXVII<sup>2)</sup>. – Conversion of a Phosphaalkenyliron Complex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  into  $(\eta^3\text{-Phosphaallyl})\text{iron Complexes}$  by means of  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$ : Synthesis and Molecular Structures of Two Isomers of  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{Fe}\{\eta^3\text{-P}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CHC}=\text{O})\}$**

The transition-metal-substituted phosphaalkene  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (**1**) reacts with the sulfur ylide  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$  (**2**) to afford the yellow  $\eta^3$ -phosphaallyliron complex **4** with a *syn*-configuration in the organophosphorus ligand. In toluene solution at 40°C this complex undergoes an isomer-

ization to the corresponding *anti*-configured complex **5**. Constitution and configuration of both compounds were elucidated by spectroscopic methods (IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P NMR, and MS) as well as single-crystal X-ray diffraction analyses.

Schwefelylide haben sich als ausgezeichnete Reagenzien für die Alkylden-Gruppen-Übertragung bewährt, die polare Doppelbindungen in dreigliedrige Ringe überführen<sup>3)</sup>. Dieses Prinzip hat nicht nur für die Synthese von Oxirane aus Carbonyl-Verbindungen und Cyclopropan-Derivaten aus Michael-Akzeptoren Bedeutung, sondern läßt sich auch auf die P=P-Bindung von Diphosphenyl-Komplexen ausdehnen. So konnten wir kürzlich über die Darstellung von Metall-funktionalisierten Diphosphiranen und 1,2-Diphosphaspiro[2.2]pentanen aus  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M}-\text{P}=\text{P}-\text{Aryl}$  (M = Fe, Ru; Aryl = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) und  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$  bzw. *c*-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>SPh<sub>2</sub> berichten (Gl. 1)<sup>4)</sup>.



[M] =  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$ ;  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Ru}$

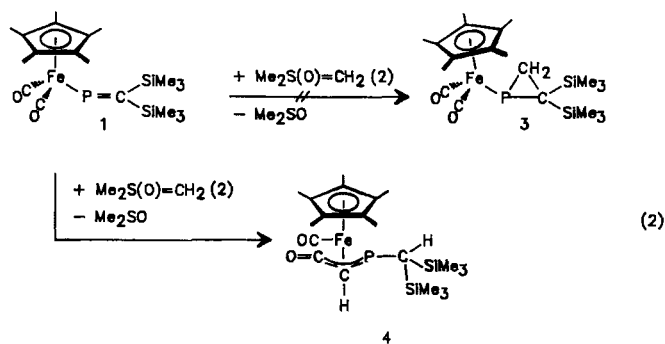
Aryl = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>

Es war naheliegend, diese Synthesestrategie auf die Herstellung Metall-substituierter Phosphirane anzuwenden.

### Ergebnisse

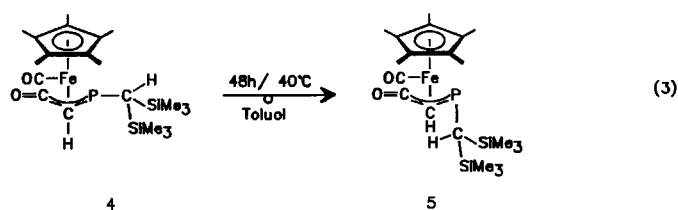
Die Behandlung des Phosphaalkenyl-Komplexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (**1**)<sup>5)</sup> mit einem Äquivalent  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$  (**2**)<sup>6)</sup> in THF bei 20°C liefert nicht wie er-

wartet das Phosphiran **3**, sondern den *syn*- $\eta^3$ -Phosphaallyleisen-Komplex **4** (Gl. 2).

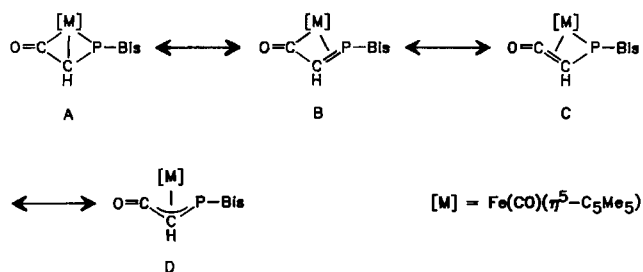


Potentielle Zwischenprodukte sind dabei <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar. Durch Kristallisation aus Ether läßt sich **4** als gelber Feststoff in 58proz. Ausbeute gewinnen. In Lösung bei 40°C lagert sich der *syn*-konfigurierte Komplex **4** innerhalb von 48 h in das thermodynamisch stabilere *anti*-Isomere **5** um (Gl. 3). [Die Bezeichnungen *syn* und *anti* beziehen sich auf die Orientierung der  $(\text{SiMe}_3)_2\text{CH}$ -Gruppe zum Metall.]

Der weinrote Komplex **5** ist in allen gängigen aprotischen Lösungsmitteln sehr gut löslich und läßt sich aus Ether kri-

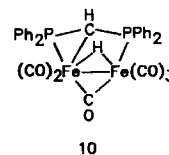
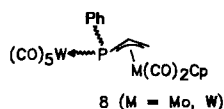
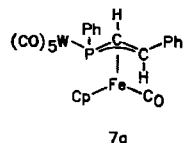
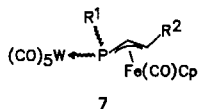
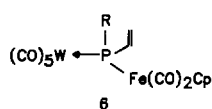


stallisieren. Die Wechselwirkung des Eisens mit dem phosphororganischen Liganden in **4** und **5** kann durch die Grenzstrukturen **A–D** beschrieben werden.

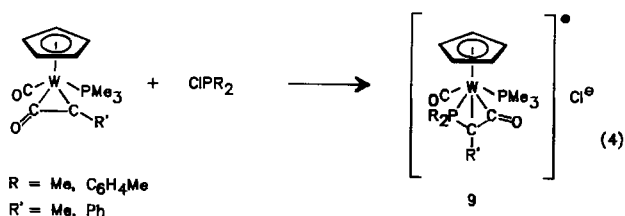


Die Formeln **A** und **D** charakterisieren den Liganden als η<sup>3</sup>-Phosphaallyl-System, während er in **C** als η<sup>3</sup>-Phosphidoketen (oder η<sup>3</sup>-Ketenylphosphid) beschrieben wird.

η<sup>1</sup>- und η<sup>3</sup>-Phosphaallyl-Übergangsmetall-Komplexe wie **6–8** wurden kürzlich von Mathey auf anderem Wege synthetisiert<sup>7)</sup>.



Beiträge zur Koordinationschemie von Phosphinoketenen lieferten Kreißl et al.<sup>8)</sup> So wurden Komplexe vom Typ **9** durch Behandlung von η<sup>2</sup>-Ketenyl-Komplexen mit Chlororganophosphanen gewonnen (Gl. 4).



Es erschien somit sinnvoll, die spektroskopischen Daten von **4** und **5** mit jenen der Verbindungen **7–9** zu vergleichen.

### Spektren

Die IR-Spektren (Cyclopentan-Lösung) der Komplexe **4** und **5** zeigen die Valenzschwingungen der terminalen CO-

Liganden als intensive Banden bei  $\tilde{\nu} = 1966$  (**4**) und  $1957 \text{ cm}^{-1}$  (**5**). Die  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Banden des Organophosphor-Liganden wurden dagegen bei  $1796$  (**4**) bzw.  $1816 \text{ cm}^{-1}$  (**5**) registriert. Im Phosphinoketen-Komplex **9** (R = CH<sub>3</sub>, R' = *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) finden sich die entsprechenden  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Banden bei  $1959$  und  $1711 \text{ cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung). Beurteilt man das σ-Donor-/π-Akzeptor-Verhalten des neuartigen Liganden anhand der  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Bandenlage, so wird vom *anti*-konfigurierten Liganden in **5** mehr Elektronendichte auf das Fe(CO)-Fragment übertragen.

Die <sup>31</sup>P-Kernresonanzspektren von **4** und **5** zeigen Singulets bei  $\delta = -14.6$  (**4**) bzw.  $29.4$  (**5**). Es ist auffallend, daß das Signal im thermodynamisch stabileren **5** gegenüber jenem in **4** um  $45 \text{ ppm}$  zu tieferem Feld verschoben ist. Für die η<sup>3</sup>-Phosphaallyleisen-Komplexe vom Typ **7** werden <sup>31</sup>P-Resonanzen von  $\delta = 20.0$  bis  $-52.5$  gemessen, während für **9** Werte von  $\delta = -59.1$  (R = Me, R' = *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) bzw.  $\delta = -44.1$  (R = Ph; R' = *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) gefunden werden. Das Protonen-gekoppelte <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **5** zeigt ein Dublett, das von der Kopplung mit dem Methin-Wasserstoff-Atom des η<sup>3</sup>-Liganden herrührt (<sup>2</sup>J<sub>PH</sub> =  $35.6 \text{ Hz}$ ).

Die Resonanzen für die CH-Protonen des PCHC(O)-Bausteins und der CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe in **4** treten als Dubletts bei  $\delta = 1.52$  (<sup>2</sup>J<sub>PH</sub> =  $1.4 \text{ Hz}$ ) und  $0.35$  (<sup>2</sup>J<sub>PH</sub> =  $2.5 \text{ Hz}$ ) in Erscheinung, ohne daß eine eindeutige Zuordnung möglich ist. Im Diphosphinomethanid-Komplex **10**, der ebenfalls das Strukturelement FeCHP enthält, wird das Dublett eines Doppeldubletts bei  $\delta = 1.3$  dem Methin-Proton zugeordnet<sup>9)</sup>.

Der niedrige Betrag der Kopplungskonstanten läßt sich mit der *trans*-Orientierung der CH-Protonen und des freien Elektronenpaares am Phosphor vereinbaren. Hier werden gewöhnlich Werte  $< 14 \text{ Hz}$  gefunden. Demgegenüber betragen <sup>2</sup>J<sub>PH</sub>-Kopplungskonstanten in freien und komplexierten Phosphaalkenen mit *cis*-Orientierung von CH-Atom und einsamem Elektronenpaar am Phosphor  $25–50 \text{ Hz}$ <sup>7b)</sup>. Da der (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH-Substituent am P-Atom bei der Umlagerung **4** → **5** seinen Platz mit dem einsamen Elektronenpaar tauscht, wird der Torsionswinkel lone pair–P–C–H stark verkleinert. In **5** befindet sich das Dublett des zentralen Methin-Protons daher bei  $\delta = 0.16$  mit einer Kopplungskonstanten <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> =  $35.6 \text{ Hz}$ . Das Signal des Methin-Protons der (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH-Gruppe in **5** wird besonders stark abgeschirmt ( $\delta = -0.25 \text{ br. s}$ ). Möglicherweise ist hierfür eine Wechselwirkung mit dem π-System des η<sup>3</sup>-Phosphaallyl-Liganden verantwortlich, unter dessen Ebene sich dieses Proton befindet (siehe Molekülstruktur von **5**). Die beiden (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-Gruppen in **4** und **5** sind diastereotop und lassen zwei <sup>1</sup>H-NMR-Signale für die Methyl-Gruppen erwarten. Durch Kopplung mit dem Phosphor-Atom tritt jeweils eine der beiden Resonanzen als Dublett auf.

Bemerkenswert ist die starke Abschirmung der Methin-Kohlenstoff-Atome des PCH–C(O)-Liganden in **4** und **5**, deren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale als Dubletts bei  $\delta = 9.20$  ( $^1J_{\text{PH}} = 81.7$  Hz) (**4**) und  $-6.05$  ( $^1J_{\text{PH}} = 80.1$  Hz) (**5**) erscheinen. In den Phosphinoketen-Komplexen vom Typ **9** wird das zentrale C-Atom des Liganden ähnlich stark abgeschirmt ( $\delta = 0.2$  bzw. 2.2). Dieses Metall-gebundene Kohlenstoff-Atom läßt sich vom Methin-Kohlenstoff-Atom der  $(\text{SiMe}_3)_2\text{CH}$ -Gruppe in **5** ( $\delta = 13.7$ , d,  $^1J_{\text{PC}} = 84.0$  Hz) leicht durch die entsprechenden  $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen unterscheiden. Das Protonen-gekoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **4** zeigt ein Doppeldublett bei  $\delta = 9.20$  mit  $^1J_{\text{CH}} = 162$  Hz, was dem  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Methin-Kohlenstoff-Atom des Liganden zuzuordnen ist. Im Doppeldublett bei  $\delta = 13.7$  ist die Kopplungskonstante  $^1J_{\text{CH}} = 114$  Hz für das  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Methin-Kohlenstoff-Atom der  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Gruppe typisch. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des terminalen CO-Liganden in **5** ( $\delta = 218.6$ ) ist stärker entschirmt als jenes in **4** ( $\delta = 214.8$ ), was damit erklärt werden kann, daß in **5** mehr Elektronendichte vom Organophosphor-Liganden über das Metall-Atom auf den CO-Liganden übertragen wird. Im Einklang hiermit ist das Signal der acylischen CO-Gruppe in **4** ( $\delta = 235.1$ ) stärker entschirmt als jene Resonanz in **5** ( $\delta = 233.0$ ).

### Röntgenstrukturanalysen von **4** und **5**

Zur widerspruchsfreien Charakterisierung der Komplexe **4** und **5** wurden Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Hierbei erweist sich **4** als ein Komplex, in dem ein  $\eta^3$ -Phosphaallyl-Ligand an das Metallatom des  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{Fe}$ -Fragments koordiniert ist. (Abb. 1; Tab. 1, 3, 4). Wechselnde Abstände vom Fe zu den Ring-Kohlenstoff-Atomen [208.5(3)–216.5(2) pm] zeigen die unsymmetrische Fixierung des Cyclopentadienyl-Liganden an. Der Organophosphor-Ligand ist ebenfalls unsymmetrisch an das Metall gebunden. Der Fe–P-Abstand [236.5(1) pm] ist deutlich länger als jener in **7a** [227.0(1) pm].

In niedervalenten Carbonyleisen-Komplexen werden für Fe–P-Bindungen gewöhnlich Werte im Bereich von 215 bis

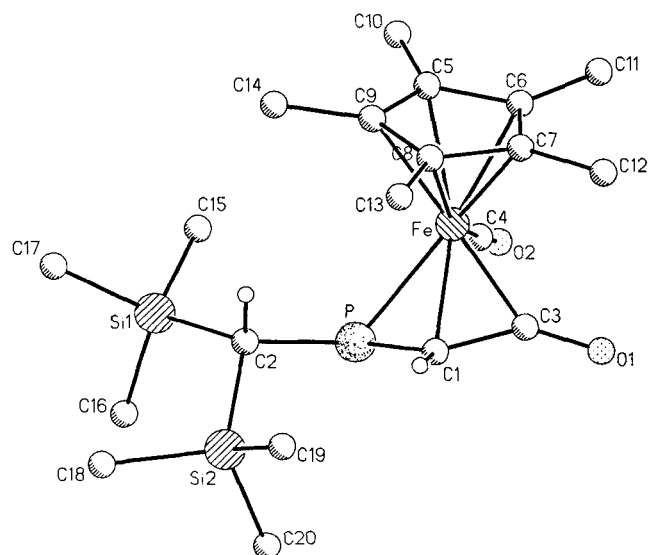


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und Parameter der äquivalenten isotropen atomaren Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] von **4**

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Fe	202(1)	7658(1)	5394(1)	316(2)*
P	1652(1)	7687(1)	4601(1)	381(3)*
Si(1)	3671(1)	6561(1)	5417(1)	461(3)*
Si(2)	3861(1)	8664(1)	5286(1)	474(3)*
O(1)	-851(2)	9179(1)	4084(2)	550(7)*
O(2)	-770(2)	6568(2)	3568(2)	707(9)*
C(1)	1041(2)	8664(2)	4884(2)	403(8)*
C(2)	3037(2)	7681(2)	5522(2)	364(8)*
C(3)	-118(2)	8707(2)	4531(2)	390(8)*
C(4)	-368(2)	7005(2)	4276(2)	457(9)*
C(5)	-94(2)	6705(2)	6460(2)	396(8)*
C(6)	-994(2)	7322(2)	6132(2)	449(10)*
C(7)	-581(2)	8179(2)	6473(2)	413(9)*
C(8)	545(2)	8102(2)	6987(2)	399(9)*
C(9)	844(2)	7188(2)	7002(2)	383(8)*
C(10)	-187(3)	5724(2)	6327(3)	579(11)*
C(11)	-2141(2)	7073(3)	5630(3)	674(13)*
C(12)	-1259(3)	9018(2)	6360(3)	651(12)*
C(13)	1281(3)	8836(2)	7522(2)	534(10)*
C(15)	2641(3)	5666(2)	5248(4)	831(16)*
C(16)	4227(5)	6521(3)	4246(4)	980(22)*
C(17)	4764(3)	6310(3)	6641(3)	701(13)*
C(18)	5352(3)	8480(3)	5891(4)	893(18)*
C(19)	3528(3)	9672(2)	5971(3)	595(11)*
C(20)	3594(4)	8883(3)	3844(3)	822(17)*
C(14)	1904(2)	6803(2)	7589(2)	485(9)*

\* Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

239 pm gemessen<sup>4</sup>). Des weiteren ist der Kontakt des Eisen-Atoms zur Carbonyl-Gruppe des  $\eta^3$ -Liganden deutlich enger [Fe–C(3) = 192.5(3) pm] als zum zentralen Kohlenstoff-Atom C(1)[Fe–C(1) = 207.5(3) pm]. Der Organophosphor-Ligand in **4** zeigt Ähnlichkeiten mit dem Phosphinoketen-Fragment in **9**, das mit 175.7 pm den gleichen P–C-Bindungsabstand wie **4** [175.7(3) pm] aufweist. Vergleichbare Bindungslängen finden sich in **7a** [176.1(5) pm] und im 1,3-Diphosphaallyl-Komplex [ $\eta^3$ -(RP)<sub>2</sub>CH]Co(CO)<sub>3</sub> (R = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) (176.9 pm)<sup>10</sup>). Die C–C-Bindungslänge in **4** [C(1)–C(3) = 143.1(3) pm] ist verglichen mit jener in **7** [138.0(7) pm] deutlich aufgeweitet, aber gut vergleichbar mit der in **9** (144.0 pm). Auch der Winkel C(1)–C(3)–O(1) am Carbonyl-Kohlenstoff-Atom entspricht mit 142.4(3)° jenem im Phosphinoketen-Komplex **9** [136.9(10)°] oder  $\eta^2$ -Keten-Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O})(145^\circ)^{11}$ . Der Winkel P–C(1)–C(3) ist in **5** geringfügig kleiner [116.8(2)°] als im Phosphaallyl-Komplex **7** [119.6(4)°], während der entsprechende Winkel in **9** viel deutlicher gestaucht ist [103.5(7)°]. Das Methin-Kohlenstoff-Atom C(2) des Substituenten befindet sich in *syn*-Position zur CH-Gruppe des Phosphaallyl-Fragmentes und liegt 57.6 pm über der Ebene P–C(1)–C(3) in Richtung auf das Fe-Atom. Aus dieser Orientierung resultiert ein Torsionswinkel C(2)–P–C(1)–C(3) von  $-162.2^\circ$ . Das Sauerstoff-Atom O(1) befindet sich dagegen um 53.1 pm über der Ebene P–C(1)–C(3) auf der dem Fe abgewandten Seite

Tab. 2a. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und Parameter der äquivalenten isotropen atomaren Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] von **5** (Molekül 1)

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Fe(1)	8606(1)	-1718(6)	21753	359(15)*
P(1)	9489(3)	-2003(12)	22256(3)	442(30)*
Si(1)	10855(3)	-1383(11)	22020(3)	435(34)*
Si(2)	10011(3)	1311(12)	22531(3)	448(33)*
O(1)	9253(8)	-2300(22)	20804(7)	444(51)
O(2)	8911(8)	1413(25)	21466(7)	412(50)
C(0)	8812(10)	88(35)	21586(8)	219(60)
C(1)	9163(11)	-2367(34)	21232(11)	391(77)
C(2)	9371(9)	-3316(32)	21679(8)	218(61)
C(3)	10064(9)	-327(30)	22103(8)	229(60)
C(4)	10888(12)	-2787(30)	21505(9)	385(74)
C(5)	11432(10)	202(31)	21915(9)	365(71)
C(6)	11056(13)	-2591(38)	22616(12)	578(100)
C(7)	9202(13)	1666(41)	22766(11)	562(88)
C(8)	10213(12)	3155(37)	22210(11)	517(82)
C(9)	10470(11)	1027(34)	23107(9)	389(72)
C(10)	7690(10)	-939(30)	21907(8)	236(61)
C(11)	7726(10)	-2074(32)	21467(8)	168(61)
C(12)	7953(11)	-3563(32)	21542(8)	246(65)
C(13)	8052(9)	-3505(30)	22074(8)	149(59)
C(14)	7902(10)	-2125(32)	22295(8)	221(59)
C(15)	7472(11)	693(34)	21949(10)	493(79)
C(16)	7548(12)	-1252(36)	20932(10)	473(78)
C(17)	7992(13)	-4861(35)	21186(10)	493(80)
C(18)	8254(12)	-4859(32)	22366(10)	461(78)
C(19)	7897(12)	-1631(36)	22859(9)	416(73)

\*) Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

des Liganden. Der Torsionswinkel P–C(1)–C(3)–O(1) wurde zu  $-133.4^\circ$  bestimmt. Der Interplanarwinkel zwischen der Phosphaallyl-Ligand-Ebene und dem Pentamethylcyclopentadienyl-Ring beträgt  $17.8^\circ$ . In den Phosphaallyl-Komplexen **7** und **8** betragen die Torsionswinkel C(2)–C(1)–P–C(Phenyl)  $191.9^\circ$  (**8**) bzw.  $45.6^\circ$  (**7**), während der Interplanarwinkel zwischen den Ligandebenen in **8** zu  $38.25(0.36)^\circ$  bestimmt wurde.

Die Röntgenstrukturanalyse von **5** ergab mangels geeigneter Kristalle nur Informationen hinsichtlich der Stereochemie des Komplexes. Die Elementarzelle von **5** enthält zwei voneinander unabhängige Moleküle, deren Strukturparameter sich allerdings nur geringfügig unterscheiden (Abb. 2; Tab. 2, 5, 6). Das hervorstechendste Merkmal an dieser Struktur ist die *anti*-Orientierung des  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Restes am P-Atom in bezug auf das Fe-Atom. Auch hier unterhält das Fe-Atom Bindungsbeziehungen zu einem ( $\eta^5$ - $\text{C}_5\text{Me}_5$ )-Ring und einem  $\eta^3$ -Phosphaallyl-Liganden. Der Interplanarwinkel zwischen diesen Ebenen hat sich relativ zu **4** auf  $12^\circ$  verringert. Wichtigster Unterschied zwischen beiden Isomeren ist die Orientierung der  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Gruppe, die in **5** stark aus der Ebene des Phosphaallyl-Liganden auf die dem Fe abgewandten Seite herausragt [Torsionswinkel C(1)–C(2)–P(1)–C(3) =  $-56.5^\circ$ ].

Tab. 2b. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und Parameter der äquivalenten isotropen atomaren Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] von **5** (Molekül 2)

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Fe(2)	5995(1)	1583(6)	19866(1)	412(16)*
P(2)	6865(3)	1857(13)	19377(3)	490(32)*
Si(3)	8245(3)	1310(12)	19579(3)	481(36)*
Si(4)	7395(4)	-1432(14)	19098(3)	631(41)*
O(21)	6294(7)	-1693(24)	20144(6)	390(46)
O(22)	6672(8)	2216(24)	20848(8)	508(55)
C(20)	6584(12)	2254(33)	20365(10)	364(74)
C(21)	6203(11)	-350(36)	20029(9)	284(67)
C(22)	6774(10)	2987(34)	19905(9)	341(65)
C(23)	7432(11)	439(34)	19543(9)	359(71)
C(24)	8300(14)	2578(37)	20190(11)	635(101)
C(25)	8445(11)	2565(31)	19046(10)	380(72)
C(26)	8851(12)	-355(36)	19628(10)	570(83)
C(27)	7587(15)	-3270(44)	19472(13)	711(105)
C(28)	6590(12)	-1632(38)	18881(11)	602(88)
C(29)	7868(13)	-1275(37)	18533(11)	610(90)
C(30)	5127(9)	1741(29)	20193(7)	110(51)
C(31)	5329(10)	3214(32)	20108(8)	194(61)
C(32)	5419(12)	3376(36)	19536(10)	327(77)
C(33)	5278(10)	1912(34)	19332(9)	247(63)
C(34)	5092(12)	760(38)	19728(9)	405(78)
C(35)	4946(10)	1130(30)	20705(8)	251(62)
C(36)	5396(12)	4597(34)	20464(9)	419(72)
C(37)	5647(12)	4873(33)	19288(9)	423(78)
C(38)	5291(13)	1554(36)	18774(9)	485(78)
C(39)	4827(12)	-775(34)	19644(9)	397(75)

\*) Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **4**

Fe-P	236.5(1)	Si(1)-C(2)	189.7(3)
Fe-C(1)	207.5(3)	Si(1)-C(15)	185.8(4)
Fe-C(3)	192.5(3)	Si(1)-C(16)	186.4(6)
Fe-C(4)	175.3(3)	Si(1)-C(17)	185.9(3)
Fe-C(5)	211.1(3)	Si(2)-C(2)	189.5(3)
Fe-C(6)	208.5(3)	Si(2)-C(18)	187.9(3)
Fe-C(7)	209.9(3)	Si(2)-C(19)	187.5(3)
Fe-C(8)	212.5(2)	Si(2)-C(20)	185.9(4)
Fe-C(9)	216.5(2)	O(1)-C(3)	119.7(3)
P-C(1)	175.7(3)	O(2)-C(4)	114.1(4)
P-C(2)	185.5(2)	C(1)-C(3)	143.1(3)

Tab. 4. Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **4**

P-Fe-C(1)	46.0(1)	Fe-C(1)-C(3)	63.5(1)
P-Fe-C(3)	78.0(1)	P-C(1)-C(3)	116.8(2)
P-Fe-C(4)	80.8(1)	P-C(2)-Si(1)	108.0(1)
C(1)-Fe-C(3)	41.7(1)	P-C(2)-Si(2)	111.5(1)
C(1)-Fe-C(4)	106.0(1)	Si(1)-C(2)-Si(2)	114.6(2)
C(3)-Fe-C(4)	89.8(1)	Fe-C(3)-C(1)	74.8(1)
Fe-P-C(1)	58.2(1)	Fe-C(3)-O(1)	142.1(2)
Fe-P-C(2)	116.0(1)	Fe-C(4)-O(2)	177.2(3)
C(1)-P-C(2)	105.5(1)	O(1)-C(3)-C(1)	142.4(3)
Fe-C(1)-P	75.7(1)		

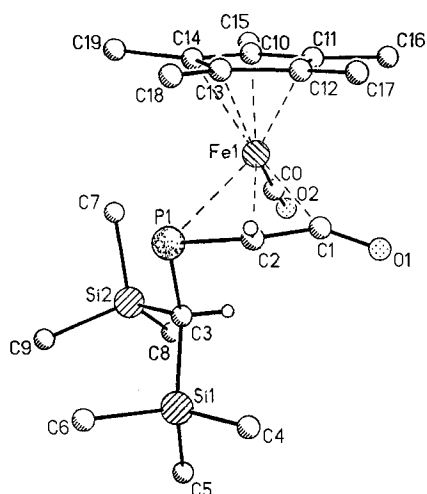


Abb. 2. Molekülstruktur von 5 (Molekül 1) im Kristall

Tab. 5a. Ausgewählte Bindungslängen [pm] von 5 (Molekül 1)

Fe(1)-P(1)	234.7(7)	Si(1)-C(3)	194.2(22)
Fe(1)-C(0)	162.6(28)	Si(1)-C(4)	179.5(27)
Fe(1)-C(1)	190.9(27)	Si(1)-C(5)	183.3(25)
Fe(1)-C(2)	213.8(23)	Si(1)-C(6)	192.3(32)
Fe(1)-C(10)	212.9(22)	Si(2)-C(3)	177.4(26)
Fe(1)-C(11)	207.3(22)	Si(2)-C(7)	188.2(28)
Fe(1)-C(12)	215.5(25)	Si(2)-C(8)	180.6(31)
Fe(1)-C(13)	208.6(23)	Si(2)-C(9)	184.0(25)
Fe(1)-C(14)	211.8(22)	O(1)-C(1)	115.1(34)
P(1)-C(2)	189.4(25)	O(2)-C(0)	116.6(35)
P(1)-C(3)	190.6(24)	C(1)-C(2)	149.4(36)

Tab. 5b. Ausgewählte Bindungslängen [pm] von 5 (Molekül 2)

Fe(2)-P(2)	229.4(7)	Si(3)-C(23)	190.4(25)
Fe(2)-C(20)	191.7(26)	Si(3)-C(24)	193.4(31)
Fe(2)-C(21)	172.8(29)	Si(3)-C(25)	180.5(27)
Fe(2)-C(22)	204.9(24)	Si(3)-C(26)	191.7(30)
Fe(2)-C(30)	207.5(19)	Si(4)-C(27)	187.2(37)
Fe(2)-C(31)	208.5(24)	Si(4)-C(28)	184.4(28)
Fe(2)-C(32)	213.8(28)	Si(4)-C(29)	181.3(30)
Fe(2)-C(33)	212.2(23)	O(21)-C(21)	117.5(35)
Fe(2)-C(34)	210.3(27)	O(22)-C(20)	129.3(33)
P(2)-C(22)	169.4(27)	C(20)-C(22)	142.1(36)
P(2)-C(23)	176.3(27)		

Tab. 6a. Ausgewählte Bindungswinkel [°] von 5 (Molekül 1)

P(1)-Fe(1)-C(0)	91.6(8)	Fe(1)-C(1)-O(1)	143.3(22)
P(1)-Fe(1)-C(1)	82.2(8)	Fe(1)-C(1)-C(2)	76.8(14)
P(1)-Fe(1)-C(2)	49.7(6)	O(1)-C(1)-C(2)	139.0(25)
C(0)-Fe(1)-C(1)	84.0(12)	Fe(1)-C(2)-P(1)	70.9(8)
C(0)-Fe(1)-C(2)	109.9(10)	Fe(1)-C(2)-C(1)	60.3(13)
C(1)-Fe(1)-C(2)	42.9(10)	P(1)-C(2)-C(1)	112.0(19)
Fe(1)-P(1)-C(2)	59.4(7)	P(1)-C(3)-Si(1)	105.5(13)
Fe(1)-P(1)-C(3)	109.6(8)	P(1)-C(3)-Si(2)	112.4(12)
C(2)-P(1)-C(3)	109.7(10)	Si(1)-C(3)-Si(2)	118.6(12)
Fe(1)-C(0)-O(1)	174.6(21)		

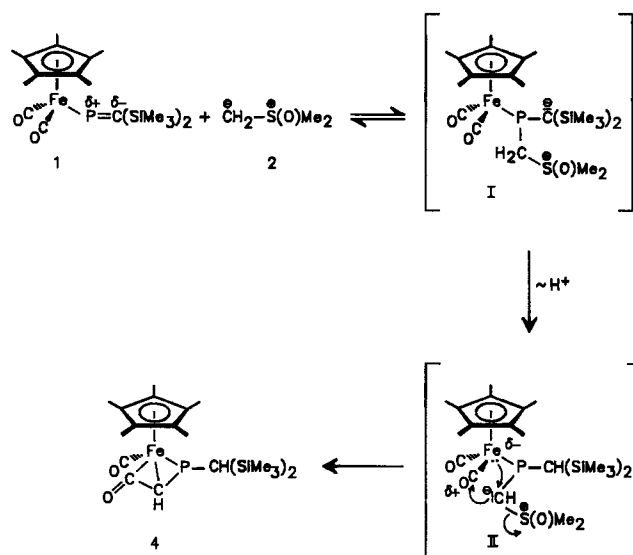
Tab. 6b. Ausgewählte Bindungswinkel [°] von 5 (Molekül 2)

P(2)-Fe(2)-C(20)	79.3(8)	Fe(2)-C(20)-O(22)	140.7(20)
P(2)-Fe(2)-C(21)	90.9(8)	Fe(2)-C(20)-C(22)	74.1(15)
P(2)-Fe(2)-C(22)	45.5(7)	Fe(2)-C(21)-O(21)	174.6(21)
C(20)-Fe(2)-C(21)	85.5(12)	Fe(2)-C(22)-P(2)	74.9(10)
C(20)-Fe(2)-C(22)	41.8(11)	Fe(2)-C(22)-C(20)	64.1(14)
C(21)-Fe(2)-C(22)	107.4(11)	P(2)-C(22)-C(20)	120.1(21)
Fe(2)-P(2)-C(22)	109.6(8)	P(2)-C(23)-Si(3)	113.9(15)
Fe(2)-P(2)-C(23)	111.5(9)	P(2)-C(23)-Si(4)	110.9(13)
C(22)-P(2)-C(23)	104.4(12)	Si(3)-C(23)-Si(4)	111.6(12)

Die Strukturdaten von 4 und 5 zeigen, daß die Metall-Ligand-Wechselwirkung hierin sowohl mit jener in  $\eta^3$ -Phosphaallyl-Komplexen wie auch in Phosphinoketen-Komplexen verglichen werden kann.

### Vorschlag zum Reaktionsmechanismus

Es ist naheliegend, daß das Ylid aufgrund der leichten Polarisierung der P=C-Bindung das metallierte Phosphoratom angreift. Durch die Anlagerung des Ylids an den Phosphor erhöht sich die Acidität der Methylen-Protonen, so daß es nun leicht zu einer Umylidierung (I  $\rightarrow$  II) kommt. Das Carbanion-Zentrum in II attackiert einen Carbonyl-Liganden, was unter Abspaltung der guten Abgangsgruppe Dimethylsulfoxid zum  $\eta^3$ -Phosphaallyl-Liganden in 4 führt.



### Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter  $N_2$ -Schutzgas in  $N_2$ -gesättigtem absolut wasserfreiem Lösungsmitteln.  $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2FeP=C(SiMe_3)_2$  (1),  $Me_2S(O)=CH_2$  (2) und  $[(Z)\text{-Cycloocten}]Cr(CO)_5$  (12) wurden nach Literaturangaben erhalten. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 597. —  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektren: Varian XL200. — Massenspektren: MAT 312.



## Darstellung der Komplexe

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\{\text{syn-}\eta^3\text{-}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-PCH-CO}]\}\text{Fe}$  (4): Eine Lösung von 1.80 g (4.1 mmol) **1** in 60 ml THF wird mit 4.1 ml (4.1 mmol) einer 1 M Lösung von **2** in THF bei 20 °C versetzt. Nach 2stdg. Rühren werden alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt. Nach 2stdg. Trocknen des rotbraunen Rückstandes bei 0.1 Torr wird dieser mit 50 ml Ether während 15 min digeriert. Nach dem Abfiltrieren werden 0.72 g gelbes **4** gewonnen. Durch Einengen der Mutterlauge und Umkristallisieren bei 4 °C werden weitere 0.32 g Produkt erhalten; Ausb. 1.04 g (56%). — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1936 \text{ cm}^{-1}$  sst,  $[\tilde{\nu}(\text{CO})_{\text{term.}}]$ , 1772 st  $[\tilde{\nu}(\text{CO})_{\text{acyl.}}]$ , 1255 st  $[\delta(\text{SiMe}_3)]$ , 1010 m, 983 m, 849 st  $[\rho(\text{SiMe}_3)]$ . — IR (Pentan):  $\tilde{\nu} = 1957 \text{ cm}^{-1}$  sst  $[\tilde{\nu}(\text{CO})_{\text{term.}}]$ , 1976 s  $[\tilde{\nu}(\text{CO})_{\text{acyl.}}]$ . — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta = 0.23$  (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 2.5 Hz, 1H, OCCH), 0.36 (d, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 0.8 Hz, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.47 [s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 1.52 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 1.4 Hz, 1H, Si<sub>2</sub>CH). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.3$  (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8.8 Hz, SiMe<sub>3</sub>), 2.4 (s, SiMe<sub>3</sub>), 9.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 81.7 Hz, PCHCO), 9.5 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 13.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 84 Hz, PCSi<sub>2</sub>), 95.3 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 214.8 [d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 11.0 Hz, Fe(CO)<sub>term.</sub>], 235.1 [d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 24.7 Hz, Fe(CO)<sub>acyl.</sub>]. — <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = -14.5$  (s). — MS (EI): *m/z* = 451. C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>FeO<sub>2</sub>PSi<sub>2</sub> (450.4) Ber. C 53.32 H 7.83 Fe 12.40 Gef. C 53.36 H 7.92 Fe 12.36

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\{\text{anti-}\eta^3\text{-}[(\text{SiMe}_3)_2\text{CH-PCH-CO}]\}\text{Fe}$  (5): Man erwärmt eine Lösung von 0.460 g (1.02 mmol) reinem **4** in 10 ml Toluol auf 40 °C und verfolgt die Umlagerung mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie. Nach 48 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das spektroskopisch einheitliche **5** aus Ether-Lösung bei -28 °C kristallisiert; Ausb. 0.370 g (80%). — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1955 \text{ cm}^{-1}$  sst, 1941 Sch  $[\tilde{\nu}(\text{CO})_{\text{term.}}]$ , 1810 st  $[\tilde{\nu}(\text{CO})_{\text{acyl.}}]$ , 1263 m, 1251 st  $[\delta(\text{SiMe}_3)]$ , 1033 m, 1009 m, 867 st, 845 sst  $[\delta(\text{SiMe}_3)]$ , 777 m, 731 m, 683 m, 603 m, 586 m, 572 m, 556 m, 498 m. — IR (Petrolether):  $\tilde{\nu} = 1957 \text{ cm}^{-1}$  sst  $[\tilde{\nu}(\text{CO})_{\text{term.}}]$ , 1816 st  $[\tilde{\nu}(\text{CO})_{\text{acyl.}}]$ . — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -0.25$  (s, 1H, CHSi<sub>2</sub>), 0.16 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 35.6 Hz, PCHC), 0.31 (d, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 0.6 Hz, SiMe<sub>3</sub>), 0.34 (d, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 0.9 Hz, SiMe<sub>3</sub>), 1.45 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]. — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -6.1$  (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 80.1 Hz, PCHC), 1.2 (s, SiMe<sub>3</sub>), 1.3 (s, SiMe<sub>3</sub>), 9.0 [d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3.1 Hz, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 13.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 78.5 Hz, CHSi<sub>2</sub>), 95.7 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 218.6 [s, Fe(CO)<sub>term.</sub>], 233.0 [d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 9.4 Hz, Fe(CO)<sub>acyl.</sub>].

C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>FeO<sub>2</sub>PSi<sub>2</sub> (450.4) Ber. C 53.32 H 7.83 Fe 12.40 Gef. C 54.44 H 8.26 Fe 12.40

Röntgenstrukturanalyse von **4**: C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>FeO<sub>2</sub>PSi<sub>2</sub>, Nicolet-R3m/V-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator, Kristalldimensionen 0.49 × 0.33 × 0.29 mm, Zelldimensionen aus den Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen (20° ≤ 2Θ ≤ 25°): *a* = 1281.0(1), *b* = 1509.1(2), *c* = 1312.6(1) pm, β = 105.81(1)°, *V* = 2.4413(3) · 10<sup>9</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D*<sub>ber.</sub> = 1.23 g cm<sup>-3</sup>,

*μ* = 0.79 mm<sup>-1</sup>, monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n*, ω-Scan, Datensammlung von 4295 unabhängigen Intensitäten (2Θ<sub>max</sub> = 50°), davon 3767 beobachtet [*F*<sub>o</sub> ≥ 4σ(*F*<sub>o</sub>)]. Strukturlösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung mit SHELXTL-PLUS (1988), 235 Parameter, alle Nichtwasserstoff-Atome anisotrop, Wasserstoff-Atome in berechneten Positionen (C—H 96 pm, H—C—H 109.5°) und mit fixierten isotropen Temperaturfaktoren (*U* = 0.08), *R* = 0.038, *R*<sub>w</sub> = 0.052, ω<sup>-1</sup> = σ<sup>2</sup>*F*<sub>o</sub> + 0.013 *F*<sub>o</sub><sup>2</sup>, maximale Restelektronendichte 0.25 e/10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>.

Röntgenstrukturanalyse von **5**: C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>FeO<sub>2</sub>PSi<sub>2</sub>, Kristalldimensionen 0.47 × 0.23 × 0.15 mm, Meßtemp. 120 K, Zelldimensionen aus den Diffraktometerwinkeln von 40 Reflexen (15° ≤ 2Θ ≤ 20°): *a* = 2170.8(4), *b* = 832.7(2), *c* = 2647.5(7) pm, *V* = 4786(2) · 10<sup>9</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 8, *D*<sub>ber.</sub> = 1.25 g cm<sup>-3</sup>, *μ* = 0.81 mm<sup>-1</sup>, orthorhombisch, Raumgruppe *Pna*2<sub>1</sub>, 2084 unabhängige Intensitäten (2Θ<sub>max</sub> = 40°), davon 1870 beobachtet [*F*<sub>o</sub> ≥ 4σ(*F*<sub>o</sub>)], 248 Parameter für zwei unabhängige Moleküle (eine Transformation in die entsprechende zentrosymmetrische Raumgruppe *Pnma* war nicht möglich), Fe, P und Si anisotrop, C und O isotrop, sonstige Angaben wie **4**, *R* = 0.091, *R*<sub>w</sub> = 0.092, ω<sup>-1</sup> = σ<sup>2</sup>*F*<sub>o</sub> + 0.0005 *F*<sub>o</sub><sup>2</sup>, maximale Restelektronendichte 0.91 e/10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>.

## CAS-Registry-Nummern

1: 100082-34-6 / 2: 5367-24-8 / 4: 121868-64-2 / 5: 121958-24-5

<sup>1)</sup> XI. Mitteilung: L. Weber, D. Bungardt, *J. Organomet. Chem.* **311** (1986) 269.

<sup>2)</sup> XXVI. Mitteilung: L. Weber, E. Lücke, R. Boese, *Chem. Ber.* **122** (1989) 809.

<sup>3)</sup> B. M. Trost, L. M. Melvin, Jr., *Sulfur Ylides, Emerging Synthetic Intermediates*, Academic Press, New York 1975.

<sup>4)</sup> L. Weber, E. Lücke, R. Boese, *Organometallics* **7** (1988) 978.

<sup>5)</sup> D. Gudat, E. Niecke, A. M. Arif, A. H. Cowley, S. Quashie, *Organometallics* **5** (1986) 593.

<sup>6)</sup> E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 1353.

<sup>7a)</sup> F. Mercier, J. Fischer, F. Mathey, *Angew. Chem.* **98** (1986) 347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 357. — <sup>7b)</sup> F. Mercier,

C. Hugel-Le Goff, F. Mathey, *Organometallics* **7** (1988) 955. —

<sup>7c)</sup> C. Hugel-Le Goff, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **363** (1989) 325.

<sup>8)</sup> F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. J. Sieber, K. Ackermann, *Organometallics* **3** (1984) 777.

<sup>9)</sup> G. M. Dawkins, M. Green, J. C. Jeffery, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1120.

<sup>10)</sup> R. Appel, W. Schuh, F. Knoch, *Angew. Chem.* **121** (1985) 420;

*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 419.

<sup>11)</sup> A. D. Redhouse, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **88** (1976) 652;

*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 615.

<sup>12)</sup> F. W. Grevels, V. Skibbe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**,

681.

# 7-(Trifluormethyl)-1 $\lambda^4$ ,3 $\lambda^4$ ,5 $\lambda^4$ -trithia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[3.3.1]nona-1(9),2,3,5,7-pentaen als Komplexligand

Roberto Maggiulli<sup>a</sup>, Rüdiger Mews<sup>a\*</sup>, Wolf-Dieter Stohrer<sup>b</sup> und Mathias Noltemeyer<sup>c</sup>

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen<sup>a</sup>,

Institut für Organische Chemie der Universität Bremen<sup>b</sup>,  
Leobenerstraße, NW 2, D-2800 Bremen 33

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen<sup>c</sup>,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 20. Juni 1989

**Key Words:** 1 $\lambda^4$ ,3 $\lambda^4$ ,5 $\lambda^4$ -Trithia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[3.3.1]nona-1(9),2,3,5,7-pentaene, 7-trifluormethyl derivative, reactivity of / Coordination chemistry in liquid SO<sub>2</sub> / Nickel(II) complexes with CF<sub>3</sub>CN<sub>5</sub>S<sub>3</sub> / Sulfur dioxide, O-coordination to Ni(II) / Silver complexes with CF<sub>3</sub>CN<sub>5</sub>S<sub>3</sub>

## 7-(Trifluormethyl)-1 $\lambda^4$ ,3 $\lambda^4$ ,5 $\lambda^4$ -trithia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[3.3.1]nona-1(9),2,3,5,7-pentaene as Ligand in Coordination Chemistry

Many possibilities exist for the title compound CF<sub>3</sub>CN<sub>5</sub>S<sub>3</sub> (3) (L) to coordinate to transition metal centers. From the reaction of 3 with [Ni(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](AsF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> and AgAsF<sub>6</sub> in liquid SO<sub>2</sub> [Ni(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(FAsF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (11) and [AgL<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>] (13) or [AgL<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>] (14),

respectively, were isolated. As shown by X-ray structure determination of 11 and 14, L coordinates as expected from MNDO calculations.

Dithiatriazin-Derivate R-CN<sub>3</sub>S<sub>2</sub>X<sub>2</sub><sup>1-5</sup>) sind von mehreren Arbeitsgruppen untersucht worden. Mit den Chlorderivaten lassen sich interessante Substitutions- und Reduktions/Oxidationsreaktionen durchführen, z. B. gemäß Schema 1<sup>5,6</sup>.

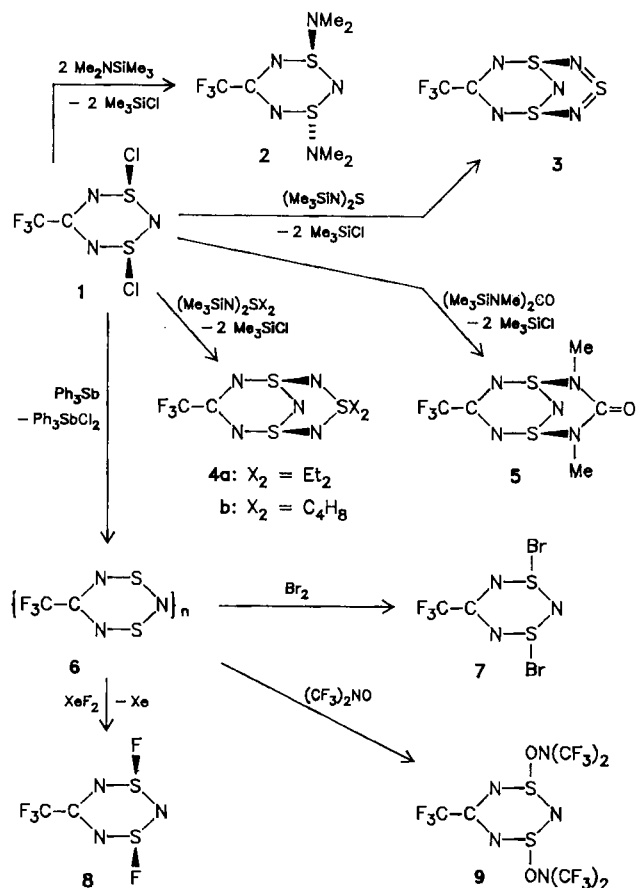
Strukturen und Bindungsverhältnisse dieser Systeme werden durch unsere Untersuchungen gut verstanden<sup>5</sup>). Besonders interessant von den Folgeprodukten ist das Schwefeldiimid-überbrückte Derivat 3. Bei der Umsetzung mit Lewis-Säuren, wie z. B. AsF<sub>5</sub>, oder Phosphanen wird Abbau bzw. Umlagerung zu achtgliedrigen Trithiatetrazocinen beobachtet (Bildung von F<sub>3</sub>CCN<sub>4</sub>S<sub>3</sub><sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> bzw. F<sub>3</sub>CCN<sub>4</sub>S<sub>3</sub>-NPPH<sub>3</sub><sup>7</sup>), mit Chlor erfolgt in geringen Ausbeuten Rückbildung von 1. Aufgrund der vielen Donorstellen sollte 3 ein außerordentlich interessanter Komplexligand sein. Ziel unserer Untersuchungen ist es festzustellen, welche prinzipiellen Koordinationsmöglichkeiten für 3 bestehen, und wie sich die ermittelten Strukturen aus den für 3 bestimmten Bindungsverhältnissen erklären lassen. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Nickel- und Silberkomplexe des Liganden 3.

## Ergebnisse und Diskussion

### A) Koordinationsmöglichkeiten von CF<sub>3</sub>CN<sub>5</sub>S<sub>3</sub> (3)

Bedingt durch die hohe Zahl „freier“ Elektronenpaare und energetisch tiefliegender Orbitale unterschiedlichster Symmetrie bietet sich für 3 eine große Zahl möglicher Komplexierungen mit Übergangsmetallen an. Der Ligand 3 läßt sich – wie aus der Synthese hervorgeht (s. Schema 1) – als Schwefeldiimid-überbrücktes Dithiatriazin beschreiben.

Schema 1. Chemie von 5-(Trifluormethyl)-1,3-dichlor-1,3,2,4,6-dithiatriazin (1)



Während das Koordinationsverhalten von Dithiatriazinen nicht bekannt ist, liegen über die vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten der Schwefeldiimide<sup>9)</sup> eine Reihe von Arbeiten vor. Die Kombination der beiden Systeme wird die Zahl der Möglichkeiten erheblich erweitern und a priori unüberschaubar machen. **3** könnte mono- und dihapto sowohl über N als auch über S gebunden werden, aber auch der Einsatz als eine Art Sandwichligand ist denkbar (Abb. 1).

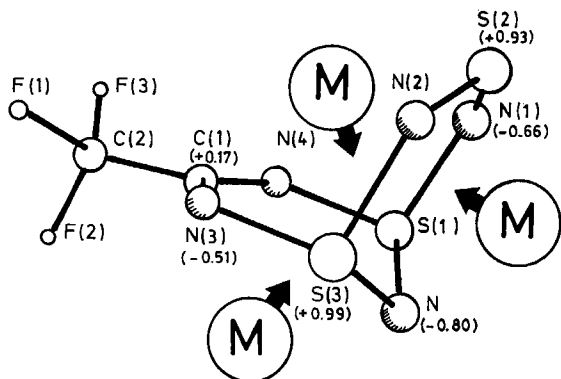


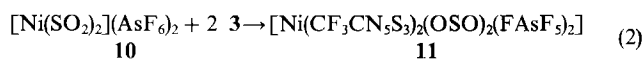
Abb. 1. Koordinationsmöglichkeiten des Liganden **3** (MNDO-Ladungsdichten)

Detaillierte MO-Untersuchungen sollten eine entscheidende Hilfe für die Syntheseplanung neuer Koordinationsmöglichkeiten sein<sup>9)</sup>. Eine erste Leitlinie für Vorhersagen ergibt sich aus der Ladungsverteilung im Molekül und aus der Koeffizientendichte im HOMO. Die höchste Koeffizientendichte liegt an den beiden Atomen N(3) und N(4), während die höchste negative Ladungsdichte an N berechnet wird. Die weichsten Donorpositionen im Molekül stellen N(3) und N(4) dar, die härteste N. Der relativ harte Akzeptor Ni<sup>2+</sup> sollte bevorzugt mit N in Wechselwirkung treten, für das weichere Ag<sup>+</sup> kommt auch Koordination an N(3) oder N(4) in Betracht.

**B) Synthese von Nickel- und Silberkomplexen des Liganden CF<sub>3</sub>CN<sub>5</sub>S<sub>3</sub> (**3**)**

Wir haben gezeigt, daß eine besonders einfache und kaum durch das Lösungsmittel gestörte Komplexchemie in flüssigem SO<sub>2</sub> möglich ist<sup>10)</sup>. Auch mit sehr schwachen Donorliganden lassen sich – bei Wahl kaum koordinierender Anionen wie z.B. AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> – Komplexe erzeugen. Thermisch labile Liganden können unter schonenden Bedingungen addiert und auf diese Weise häufig auch stabilisiert werden<sup>11)</sup>. Diese Methode ist in der Zwischenzeit auch auf Schwefel-<sup>12)</sup> und Schwefel-Stickstoff-Cyclen<sup>13,14)</sup> ausgedehnt worden.

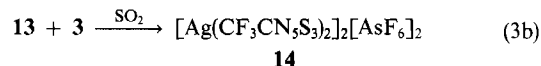
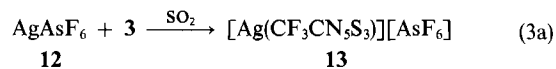
[Ni(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][AsF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**10**) reagiert mit **3** – unabhängig von der gewählten Stöchiometrie – zu dem Komplex **11**.



Aus der Lage der SO-Valenzschwingungen (1314 und 1132 cm<sup>-1</sup>) kann geschlossen werden, daß SO<sub>2</sub> über einen Sauerstoff an das Zentralatom koordiniert. Diese Koordination scheint auch für Übergangsmetalle immer dann bevorzugt zu sein, wenn sie in einer Oxidationsstufe ≥ 2 vorlie-

gen<sup>15,16)</sup>. Die AsF-Valenzschwingungen sind im Vergleich zum unverzerrten AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> (ν<sub>3</sub> = 685–700 cm<sup>-1</sup>) deutlich nach höheren Wellenzahlen verschoben (720 cm<sup>-1</sup>). Überlagert wird diese sehr starke Bande von Schwingungen des koordinierten **3**. Hieraus läßt sich jedoch eindeutig ablesen, daß AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> als Ligand fungiert, und daß **3** in **11** nur als einzähniger Ligand auftritt.

Wird **3** mit AgAsF<sub>6</sub> (**12**) im Molverhältnis 1:1 umgesetzt, so bildet sich ein in SO<sub>2</sub> unlöslicher Niederschlag. Dieser geht bei Zugabe von weiterem **3** wieder in Lösung.



Das IR-Spektrum von **13** spricht für ein wenig verzerrtes, nicht koordiniertes AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> (ν<sub>3</sub> = 687 cm<sup>-1</sup>). Im Bereich der AsF-Valenzschwingungen werden jedoch auch mittelstarke Banden beobachtet (731, 720 cm<sup>-1</sup>), die nicht zweifelsfrei dem koordinierten **3** zugeordnet werden können. Koordiniert AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> nicht, so muß **3** als Brückenligand zwischen Silberzentren fungieren.

Für **14** werden aufgrund der analytischen Zusammensetzung sehr einfache Koordinationsverhältnisse erwartet. Die Schwingungsspektren sprechen für ein unverzerrtes AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Die durch die Strukturuntersuchungen (s.u.) belegte interessante Koordination von **3** ist nur willkürlich aus der Verbreiterung der Banden abzulesen.

**C) Röntgenstrukturuntersuchungen an **11** und **14****

Einkristalle der Verbindungen **11** und **14** werden durch Umkristallisation aus flüssigem SO<sub>2</sub> erhalten. Angaben über Kristalldaten, Intensitätsmessungen und zur Verfeinerung sind in Tab. 1 aufgeführt<sup>17)</sup>.

**a) [Ni(CF<sub>3</sub>CN<sub>5</sub>S<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OSO)<sub>2</sub>(FAsF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (**11**)**

Die Strukturuntersuchungen an **11** bestätigen die aus den MNDO-Rechnungen gemachten Vorhersagen über das Koordinationsverhalten von **3** und die aus den spektroskopischen Daten abgeleiteten Schlüsse zur Struktur von **11**.

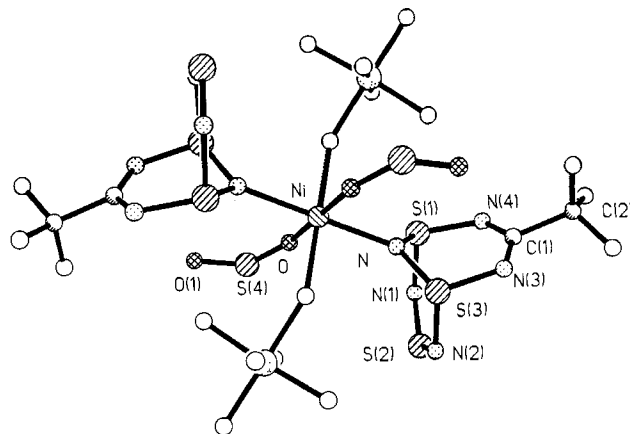


Abb. 2. Molekülstruktur von **11** im Kristall

Tab. 1. Kristalldaten, Intensitätsmessungen, Verfeinerung (SHELX)

Verbindung	11	14
Summenformel	Ni(SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (AsF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> (CF <sub>3</sub> CN <sub>3</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[Ag(CF <sub>3</sub> CN <sub>3</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> · 2 [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>
Molmasse	1059,1	1582,6
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten [pm, °]		
a	949,5(6)	747,8(8)
b	1369,5(13)	985,9(7)
c	1078,7(7)	1440,5(8)
α	90	99,98(2)
β	97,42(5)	90,75(2)
γ	90	99,70(3)
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	1,3909	1,0299
Formeleinheiten Z	2	1
Dichte ρ [Mg · m <sup>-3</sup> ]	2,529	2,551
Absorptionskoeffizient μ <sub>Mo-Kα</sub> [mm <sup>-1</sup> ]	3,79	3,27
STOE-Vierkreisdiffraktometer		
Mo-Kα, T = 20°C		
Profiloptimierte 2θ <sub>ω</sub> -Abtastung		
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,2 × 0,3 × 1,0	0,4 × 0,4 × 0,5
Absorptionskorrektur durch Ψ-Abtastungen		
Reflexe bis 2θ = 45°		
Gemessen	1930	2702
Symmetrieunabhängig	1786	2682
Signifikanzgrenze  F <sub>o</sub>   > 3σ( F <sub>o</sub>  )		
Verfeinerte Reflexe m	1606	2620
Verfeinerte Parameter n	214	307
Goodness of fit		
[Σw( F <sub>o</sub>   -  F <sub>c</sub>  ) <sup>2</sup> /(m - n)] <sup>1,2</sup>	1,7	3,6
R = Σ( F <sub>o</sub>   -  F <sub>c</sub>  )/Σ F <sub>o</sub>	0,035	0,036
R <sub>w</sub> = R <sub>g</sub> = [Σw( F <sub>o</sub>   -  F <sub>c</sub>  ) <sup>2</sup> ]/Σw F <sub>o</sub>   <sup>1,2</sup>	0,043	0,060
Wichtungsschema		
w = 1/[σ <sup>2</sup> ( F <sub>o</sub>  ) + 0,0004 F <sub>o</sub>   <sup>2</sup> ]		
Extinktion	-	
Restelektronendichte [10 <sup>-6</sup> e · pm <sup>-3</sup> ]		
Maximum	0,5	0,9
Minimum	-0,8	-0,9

Tab. 2. Atomkoordinaten (· 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm<sup>2</sup> · 10<sup>-1</sup>)<sup>a)</sup> für 11

	x	y	z	U(eq)
As	754 (1)	956 (1)	8209 (1)	35 (1)
F (1)	-944 (3)	541 (3)	8079 (3)	76 (1)
F (2)	2427 (4)	1367 (3)	8192 (3)	82 (2)
F (3)	918 (3)	335 (2)	6769 (2)	47 (1)
F (4)	136 (5)	1935 (3)	7320 (4)	92 (2)
F (5)	1355 (5)	-51 (3)	8957 (3)	87 (2)
F (6)	558 (4)	1564 (3)	9551 (3)	76 (1)
Ni	-5000	5000	10000	27 (1)
O	-6260 (4)	3736 (2)	9774 (3)	45 (1)
S (4)	-7316 (2)	3140 (1)	10249 (1)	50 (1)
O (1)	-8203 (4)	3595 (3)	11010 (4)	63 (2)
N	-3423 (4)	4188 (3)	9342 (3)	33 (1)
S (1)	-3737 (1)	3463 (1)	8123 (1)	37 (1)
N (1)	-3525 (5)	2309 (3)	8730 (5)	58 (2)
S (2)	-2557 (2)	2099 (1)	9936 (2)	62 (1)
N (2)	-1609 (5)	2926 (4)	10578 (4)	59 (2)
S (3)	-1803 (1)	4110 (1)	10069 (1)	39 (1)
N (3)	-739 (4)	4192 (3)	9008 (4)	43 (1)
C (1)	-1220 (5)	3951 (3)	7856 (5)	32 (2)
C (2)	-170 (6)	4243 (4)	6946 (5)	47 (2)
F (11)	-303 (5)	5171 (3)	6691 (4)	100 (2)
F (12)	1148 (4)	4058 (3)	7411 (3)	73 (1)
F (13)	-411 (4)	3751 (3)	5881 (3)	70 (1)
N (4)	-2412 (4)	3574 (3)	7316 (3)	39 (1)

<sup>a)</sup> Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors.

In Abb. 2 ist die Molekülstruktur von 11, in Tab. 2 sind die Atomkoordinaten und anisotropen thermischen Parameter, in Tab. 3 und 4 die Bindungslängen und -winkel angegeben.

3 koordiniert über das Stickstoffatom N mit der höchsten Elektronendichte. Die Bindungsverhältnisse in dem Liganden werden dadurch kaum beeinflusst, die Bindungslängen innerhalb des Bicyclus 3 zeigen im Mittel eine geringe Verkürzung (verglichen mit dem freien 3, siehe Tab. 5), lediglich die direkten Bindungen zu dem koordinierenden Stickstoff sind geringfügig aufgeweitet.

Tab. 3. Bindungsabstände (pm) in 11

As-F (1)	169,8 (4)	As-F (2)	168,7 (4)
As-F (3)	179,5 (3)	As-F (4)	170,8 (4)
As-F (5)	166,0 (4)	As-F (6)	170,1 (4)
F (3)-NiA	204,5 (3)	Ni-O	210,0 (4)
Ni-N	206,3 (4)	Ni-F (3A)	204,5 (3)
Ni-F (3B)	204,5 (3)	Ni-OA	210,0 (4)
Ni-NA	206,3 (4)	O-S (4)	143,8 (4)
S (4)-O (1)	139,7 (5)	N-S (1)	164,3 (4)
N-S (3)	163,7 (4)	S (1)-N (1)	171,4 (5)
S (1)-N (4)	162,7 (5)	N (1)-S (2)	152,0 (5)
S (2)-N (2)	155,3 (5)	N (2)-S (3)	171,4 (5)
S (3)-N (3)	162,6 (5)	N (3)-C (1)	131,0 (6)
C (1)-C (2)	153,9 (8)	C (1)-N (4)	131,0 (6)
C (2)-F (11)	130,3 (7)	C (2)-F (12)	131,2 (7)
C (2)-F (13)	132,6 (6)		

Tab. 4. Bindungswinkel (°) in 11

F (1)-As-F (2)	174,7 (2)	F (1)-As-F (3)	87,6 (2)
F (2)-As-F (3)	87,8 (2)	F (1)-As-F (4)	87,8 (2)
F (2)-As-F (4)	89,3 (2)	F (3)-As-F (4)	87,0 (2)
F (1)-As-F (5)	91,5 (2)	F (2)-As-F (5)	91,0 (2)
F (3)-As-F (5)	88,0 (2)	F (4)-As-F (5)	175,0 (2)
F (1)-As-F (6)	91,5 (2)	F (2)-As-F (6)	93,0 (2)
F (3)-As-F (6)	178,2 (2)	F (4)-As-F (6)	91,4 (2)
F (5)-As-F (6)	93,6 (2)	As-F (3)-NiA	147,1 (2)
O-Ni-N	86,8 (2)	O-Ni-F (3A)	84,8 (1)
N-Ni-F (3A)	92,3 (1)	O-Ni-F (3B)	95,2 (1)
N-Ni-F (3B)	87,7 (1)	F (3A)-Ni-F (3B)	180,0 (1)
O-Ni-OA	180,0 (1)	N-Ni-OA	93,2 (2)
F (3A)-Ni-OA	95,2 (1)	F (3B)-Ni-OA	84,8 (1)
O-Ni-NA	93,2 (2)	N-Ni-NA	180,0 (1)
F (3A)-Ni-NA	87,7 (1)	F (3B)-Ni-NA	92,3 (1)
OA-Ni-NA	86,8 (2)	Ni-O-S (4)	147,1 (2)
O-S (4)-O (1)	117,2 (2)	Ni-N-S (1)	122,4 (2)
Ni-N-S (3)	123,3 (2)	S (1)-N-S (3)	114,0 (2)
N-S (1)-N (1)	104,6 (2)	N-S (1)-N (4)	107,4 (2)
N (1)-S (1)-N (4)	103,3 (2)	S (1)-N (1)-S (2)	122,0 (3)
N (1)-S (2)-N (2)	119,7 (3)	S (2)-N (2)-S (3)	121,0 (3)
N-S (3)-N (2)	105,7 (2)	N-S (3)-N (3)	106,8 (2)
N (2)-S (3)-N (3)	103,9 (2)	S (3)-N (3)-C (1)	118,6 (4)
N (3)-C (1)-C (2)	111,4 (4)	N (3)-C (1)-N (4)	134,2 (5)
C (2)-C (1)-N (4)	114,3 (4)	C (1)-C (2)-F (11)	109,6 (5)
C (1)-C (2)-F (12)	111,8 (4)	F (11)-C (2)-F (12)	109,3 (5)
C (1)-C (2)-F (13)	111,6 (4)	F (11)-C (2)-F (13)	108,1 (4)
F (12)-C (2)-F (13)	106,4 (5)	S (1)-N (4)-C (1)	118,8 (3)

Die Koordination über den Sauerstoff bewirkt eine Bindungsasymmetrie im SO<sub>2</sub>. Im Vergleich zum freien Liganden [d(SO) = 143,0 pm<sup>18)</sup>] ist die SO-Bindung zu dem verbrückenden Sauerstoff (143,8 pm) etwas aufgeweitet, die Bindung zu dem endständigen O (139,7 pm) stark verkürzt. Parallel zur Verlängerung der einen verläuft also die Verkürzung der anderen Bindung, wie z. B. auch Strukturuntersuchungen an CH<sub>3</sub>OSO<sup>+19)</sup> (149,1 bzw. 137,9 pm) und F<sub>5</sub>SbOSO<sup>20)</sup> (145 bzw. 138 pm) gezeigt haben. Die Verzerrung des Liganden ist eine Funktion der Lewis-Acidität des Reaktionspartners. In dieses Bild paßt die Struktur von 11; Ni<sup>2+</sup> agiert gegenüber SO<sub>2</sub> als reiner σ-Akzeptor.

Tab. 5. Vergleich der Bindungslängen des freien Liganden **3** mit denen im endständig koordinierten in **11** (A) und **14** (B) sowie dem verbrückend koordinierten in **14** (C) [pm]

	3	B	A	C
N-S <sub>1</sub>	163.3	164.3	162.0	162.7
N-S <sub>3</sub>	162.7	163.7	163.6	163.7
N <sub>1</sub> -S <sub>1</sub>	172.7	171.4	171.5	172.4
N <sub>2</sub> -S <sub>3</sub>	172.3	171.4	170.3	171.0
N <sub>1</sub> -S <sub>2</sub>	154.4	152.0	152.6	154.4
N <sub>2</sub> -S <sub>2</sub>	154.4	155.3	154.1	153.2
N <sub>4</sub> -S <sub>1</sub>	163.0	162.4	161.8	163.9
N <sub>3</sub> -S <sub>3</sub>	163.1	162.6	164.0	163.4
N <sub>4</sub> -C <sub>1</sub>	132.5	131.0	134.7	132.6
N <sub>3</sub> -C <sub>1</sub>	131.6	131.0	128.6	133.1
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	152.4	153.9	154.8	151.7

Die Ni-N- (205 pm) bzw. Ni-O-Abstände (210 pm) liegen in dem erwarteten Bereich<sup>21)</sup>. Die Brückenfunktion von F(3) zwischen dem zentralen Nickel-Atom und den AsF<sub>5</sub>-Einheiten führt jedoch dazu, daß der Ni-F-Abstand mit 204,5 pm etwas größer als die Summe der Ionenradien ist (198 pm), der As-F(3)-Abstand (179,5 pm) übertrifft die anderen AsF-Abstände um 10 pm.

**b) [CF<sub>3</sub>CN<sub>5</sub>S<sub>3</sub>Ag-μ-(CF<sub>3</sub>CN<sub>5</sub>S<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AgCF<sub>3</sub>CN<sub>5</sub>S<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub> (**14**)**

Die Struktur des Dikations ist in Abb. 3 wiedergegeben, Tab. 6 enthält die Atomkoordinaten und anisotropen thermischen Parameter für **14**, Tab. 7 und 8 Bindungslängen und -winkel. Die Abstände zu den leicht verzerrten AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Anionen liegen mit 272 pm deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien (320–330 pm), so daß daraus eine (3 + 2)-Koordination des Silbers resultiert (s. Abb. 4).

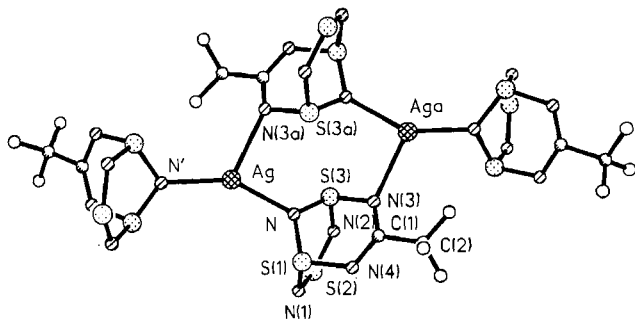


Abb. 3. Molekülstruktur von **14** im Kristall

Als endständiger Ligand koordiniert **3** – wie erwartet – über das Stickstoffatom N, im verbrückenden **3** koordiniert neben N auch N(3). Für das verbrückende **3** wird im Mittel – im Vergleich zum freien Liganden und im Gegensatz zum

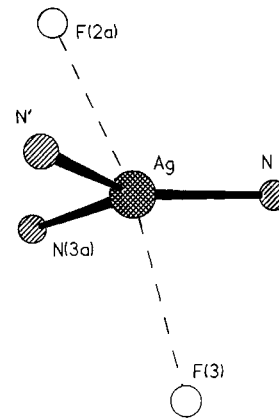


Abb. 4. Koordination des Silbers in **11** mit Abständen [pm] und Winkeln [°] zu den nicht direkt gebundenen Fluoratomen F(2a) und F(3)

		-N	-N'	-N(3a)	-F(3)
F(3)-Ag-	272.7	79.0	106.4	90.3	
F(2a)-Ag-	291.9	98.8	86.4	69.4	159.4

Tab. 6. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ )<sup>a)</sup> für **14**

	x	y	z	U(eq)
As	4977(1)	2298(1)	3581(1)	42(1)
F(1)	6832(6)	3535(4)	4000(4)	95(2)
F(2)	3164(5)	1009(4)	3149(3)	72(2)
F(3)	6157(6)	1068(4)	3855(4)	87(2)
F(4)	3784(7)	3493(5)	3323(5)	108(2)
F(5)	5825(7)	2141(6)	2510(3)	104(2)
F(6)	4096(8)	2394(7)	4667(4)	113(3)
Ag	9734(1)	1516(1)	3443(1)	40(1)
S(1)	10948(2)	3602(1)	5625(1)	33(1)
S(2)	7417(2)	3672(2)	6242(1)	42(1)
S(3)	8764(2)	1120(1)	5718(1)	29(1)
S(1')	10540(2)	1281(2)	1144(1)	41(1)
S(2')	12922(3)	3860(2)	1182(1)	71(1)
S(3')	9385(2)	3719(1)	1863(1)	43(1)
N	9934(6)	2095(4)	5049(3)	33(1)
N(1)	9223(7)	4507(5)	5984(3)	41(2)
N(2)	7287(6)	2112(5)	6269(3)	40(2)
N(3)	10141(6)	1005(4)	6583(3)	31(1)
N(4)	11750(6)	3395(5)	6646(3)	40(2)
N'	9859(7)	2230(4)	2060(3)	37(2)
N(1')	12453(8)	2287(6)	823(4)	62(2)
N(2')	11433(9)	4626(6)	1639(5)	66(2)
N(3')	8235(7)	3440(5)	851(3)	47(2)
N(4')	9122(8)	1186(5)	268(3)	49(2)
C(1)	11344(7)	2155(5)	6903(3)	30(2)
C(2)	12514(8)	2076(6)	7754(4)	42(2)
C(1')	8257(8)	2283(6)	283(4)	42(2)
C(2')	6912(9)	2012(7)	-582(4)	52(2)
F(11)	14201(6)	2372(9)	7619(4)	140(4)
F(12)	12283(9)	885(5)	8010(4)	124(3)
F(13)	12197(10)	2957(7)	8481(3)	125(3)
F(11')	5829(8)	867(6)	-659(4)	121(3)
F(12')	7830(7)	2063(6)	-1348(3)	99(2)
F(13')	5929(7)	3001(5)	-532(3)	86(2)

<sup>a)</sup> Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors.

endständig gebundenen **3** (s. Tab. 5) – eine geringe Verlängerung aller endocyclischen Dithiatriazin-Bindungen gefunden. Eine eindeutige Interpretation für die Änderung der Bindungslängen bei Koordination ist auf der Basis der bisherigen MO-Berechnungen nicht möglich. Durch die Verbrückung kommt es zur Ausbildung eines 1,5,3,7,2,4,6,8-Diargentadithiatetrazocin-Rings (s. Abb. 5). Der Ring ist stark gewellt, transulnare Wechselwirkungen [ $d(\text{S}\cdots\text{S}) =$

353 pm] sind nicht zu beobachten. Es bestehen also keine Ähnlichkeiten mit den Tetrazocinsystemen der Nichtmetalle [wie z. B. S<sub>4</sub>N<sub>4</sub><sup>2+</sup>, RCS<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>7,23</sup>, (RC)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>N<sub>4</sub><sup>24,25</sup>], die beim Fehlen einer solchen Wechselwirkung eine planare, bei ihrem Vorhandensein eine gefaltete Struktur aufweisen.

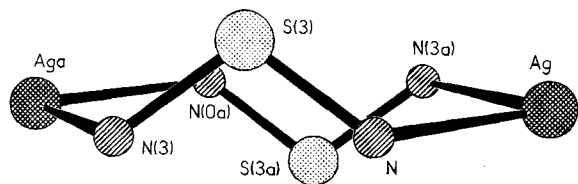


Abb. 5. Seitenansicht des 1,5,3,7,2,4,6,8-Diargentadithiatetrazocin-Rings in 14

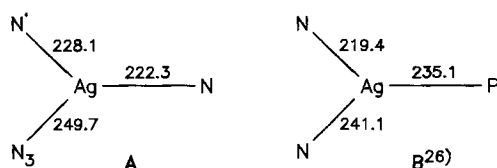
Tab. 7. Bindungsabstände (pm) in 14

As-F (1)	171.2 (4)	As-F (2)	172.1 (3)
As-F (3)	171.0 (5)	As-F (4)	167.9 (6)
As-F (5)	166.8 (5)	As-F (6)	169.9 (6)
Ag-N	228.1 (4)	Ag-N'	222.3 (5)
Ag-N(3A)	249.7 (4)	S(1)-N	162.7 (4)
S(1)-N(1)	172.4 (5)	S(1)-N(4)	163.9 (5)
S(2)-N(1)	154.4 (5)	S(2)-N(2)	153.2 (5)
S(3)-N	163.7 (4)	S(3)-N(2)	171.0 (5)
S(3)-N(3)	163.7 (5)	S(1')-N'	162.0 (4)
S(1')-N(1')	171.5 (6)	S(1')-N(4')	161.8 (5)
S(2')-N(1')	152.6 (6)	S(2')-N(2')	154.1 (7)
S(3')-N'	163.6 (5)	S(3')-N(2')	170.3 (6)
S(3')-N(3')	164.0 (5)	N(3)-C(1)	133.1 (6)
N(3)-AgA	249.7 (4)	N(4)-C(1)	132.6 (7)
N(3')-C(1')	128.6 (7)	N(4')-C(1')	134.7 (9)
C(1)-C(2)	151.7 (8)	C(2)-F(11)	127.2 (7)
C(2)-F(12)	127.6 (8)	C(2')-F(13)	129.1 (8)
C(1')-C(2')	154.8 (8)	C(2'')-F(11')	126.0 (8)
C(2')-F(12')	131.1 (8)	C(2'')-F(13')	131.0 (9)

Tab. 8. Bindungswinkel (°) in 14

F(1)-As-F(2)	177.9(2)	F(1)-As-F(3)	87.7(2)
F(2)-As-F(3)	90.4(2)	F(1)-As-F(4)	93.0(2)
F(2)-As-F(4)	89.0(2)	F(3)-As-F(4)	178.9(2)
F(1)-As-F(5)	89.4(3)	F(2)-As-F(5)	89.6(2)
F(3)-As-F(5)	90.2(3)	F(4)-As-F(5)	90.7(3)
F(1)-As-F(6)	92.0(3)	F(2)-As-F(6)	88.9(2)
F(3)-As-F(6)	88.4(3)	F(4)-As-F(6)	90.7(3)
F(5)-As-F(6)	177.9(3)	N-Ag-N'	148.1(2)
N-Ag-N(3A)	94.4(1)	N'-Ag-N(3A)	116.7(1)
N-S(1)-N(1)	105.2(2)	N-S(1)-N(4)	109.2(2)
N(1)-S(1)-N(4)	100.6(2)	N(1)-S(2)-N(2)	119.2(3)
N-S(3)-N(2)	105.5(2)	N-S(3)-N(3)	107.0(2)
N(2)-S(3)-N(3)	103.2(2)	N'-S(1')-N(1')	105.3(3)
N'-S(1')-N(4')	108.2(3)	N(1')-S(1')-N(4')	102.5(3)
N(1')-S(2')-N(2')	118.6(3)	N'-S(3')-N(2')	103.8(3)
N'-S(3')-N(3')	108.7(2)	N(2')-S(3')-N(3')	103.6(3)
Ag-N-S(1)	123.9(2)	Ag-N-S(3)	121.9(2)
S(1)-N-S(3)	113.5(2)	S(1)-N(1)-S(2)	118.2(3)
S(2)-N(2)-S(3)	123.1(3)	S(3)-N(3)-C(1)	115.5(4)
S(3)-N(3)-AgA	108.5(2)	C(1)-N(3)-AgA	131.1(4)
S(1)-N(4)-C(1)	119.0(3)	Ag-N'-S(1')	120.4(3)
Ag-N'-S(3')	125.6(2)	S(1')-N'-S(3')	114.0(3)
S(1')-N(1')-S(2')	122.2(4)	S(2')-N(2')-S(3')	120.9(3)
S(3')-N(3')-C(1')	118.0(5)	S(1')-N(4')-C(1')	116.3(4)
N(3)-C(1)-N(4)	133.8(5)	N(3)-C(1)-C(2)	115.0(5)
N(4)-C(1)-C(2)	111.2(4)	C(1)-C(2)-F(11)	112.3(5)
C(1)-C(2)-F(12)	115.0(5)	F(11)-C(2)-F(12)	105.7(7)
C(1)-C(2)-F(13)	110.9(6)	F(11)-C(2)-F(13)	106.4(6)
F(12)-C(2)-F(13)	105.9(6)	N(3')-C(1')-N(4')	135.7(6)
N(3')-C(1')-C(2')	114.3(6)	N(4')-C(1')-C(2')	110.0(5)
C(1')-C(2')-F(11')	113.0(6)	C(1')-C(2')-F(12')	109.2(5)
F(11')-C(2')-F(12')	110.5(6)	C(1')-C(2')-F(13')	111.0(5)
F(11'')-C(2'')-F(13'')	107.2(6)	F(12'')-C(2'')-F(13'')	105.7(6)

Die Silber-Ionen in 14 sind trigonal – unter Nichtberücksichtigung der schwächeren Wechselwirkungen zu F(2a) und F(3) – planar von den drei Stickstoffliganden umgeben (Winkelsumme 359°). Die N-Bindungsabstände und Bindungswinkel sind sehr unterschiedlich, siehe A, B.



Der kürzeste Abstand wird zu dem endständig gebundenen 3 gefunden (222.3 pm), der Abstand zu N in dem verbrückenden 3 beträgt 228.1 pm, während N(3) mit 249.7 pm erheblich weiter entfernt ist. Interpretieren läßt sich die Struktur 14 als Verzerrung des linearen N–Ag–N-Systems durch Wechselwirkung mit N(3). Während das zentrale Silber mit den beiden Atomen N,N' über sp-Hybridorbitale wechselwirkt und die Bindungsabstände nur wenig länger als normale Ag–N-Abstände sind, kommt die Bindung zwischen N(3) und dem Silber durch Überlappung eines besetzten π-Orbitals von 3 mit dem leeren p<sub>z</sub>-Orbital des Ag zustande. Ähnliche Strukturen und Bindungsverhältnisse werden in anderen dreifach koordinierten Derivaten von Hg<sup>I</sup>, Cu<sup>I</sup> und Ag<sup>I</sup> gefunden, in [Diphenylbis(1-pyrazolyl)borato-N<sup>2</sup>,N<sup>2'</sup>](tri-p-tolylphosphan)silber(I) ist das zentrale Silber von zwei N- und einem P-Atom umgeben (siehe B)<sup>26</sup>. Auch hier wird die Dreifachkoordination des Ag als Verzerrung der linearen Anordnung durch π(N)-p(Ag)-Wechselwirkung interpretiert. Der Ag...N-Abstand liegt bei 241 pm. Die Untersuchungen zeigen, daß die auf π-Wechselwirkung beruhenden Ag–N-Abstände um etwa 20 pm länger sind als die durch σ-Wechselwirkung zustande gekommenen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen CF<sub>3</sub>CN<sub>5</sub>S<sub>3</sub> (3)<sup>9</sup>, [Ni(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](AsF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (10)<sup>27</sup> und AgAsF<sub>6</sub> (12)<sup>28</sup> werden nach Literaturvorschrift dargestellt. Alle Operationen wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Als Reaktionsgefäße für das Arbeiten in flüssigem SO<sub>2</sub> dienten druckfeste Schlenk-Apparaturen<sup>29</sup>. – IR: Nicolet 5DXFT-IR-Spektrometer, Nujol- bzw. Kel-F-Verreibungen zwischen KBr-Platten. – <sup>19</sup>F-NMR: Bruker AW80, 10–20proz. Lösungen, CFCl<sub>3</sub> int. Standard. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

Bis(schwefeldioxid)bis{7-(trifluormethyl)-1λ<sup>4</sup>,3λ<sup>4</sup>,5λ<sup>4</sup>-trithia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[3.3.1]nona-1(9),2,3,5,7-pentaen}nikkel(II)-bis(hexafluoroarsenat) (11): In einer Trockenbox werden 0.47 g (0.83 mmol) [Ni(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](AsF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (10) und 0.42 g (1.70 mmol) CF<sub>3</sub>CN<sub>5</sub>S<sub>3</sub> (3) in jeweils einen Schenkkel der Schlenk-Apparatur gefüllt. Anschließend werden ca. 10 ml SO<sub>2</sub> in einer Vakuumapparatur hinzukondensiert und die beiden Komponenten nach schnellem Auftauen vereinigt. Aus der zunächst klaren, gelben Lösung fällt bei Erwärmen auf Raumtemp. ein gelber Niederschlag aus. Insgesamt konnten 0.73 g (83%) 11 isoliert werden, das sich aus SO<sub>2</sub> umkristallisieren läßt. Schmp. 114°C (Zers.). – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1314 cm<sup>-1</sup> s, 1298 m, 1209 s, 1181 vs, 1132 s, 1028 m, 1019 m, 963 w, 820 w, 801 m, 781 s, 750 s, 735 vs, 706 s, 669 s, 662 m, 585 s, 530 s, 518 m, 506 m, 490 m, 392 vs. – <sup>19</sup>F-NMR (SO<sub>2</sub>/CFCl<sub>3</sub>): CF<sub>3</sub> δ = –83.02 (s), AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> –72.50 (br).

C<sub>4</sub>As<sub>2</sub>F<sub>18</sub>N<sub>10</sub>NiO<sub>4</sub>S<sub>8</sub> (1059.1) Ber. C 4.54 N 13.22  
Gef. C 4.64 N 13.34

{7-(Trifluormethyl)-1λ<sup>4</sup>,3λ<sup>4</sup>,5λ<sup>4</sup>-trithia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[3.3.1]nona-1(9),2,3,5,7-pentaen}silber-hexafluoroarsenat (**13**): Analog zu **11** werden 1.14 g (4.61 mmol) **3** und 1.40 g (4.72 mmol) AgAsF<sub>6</sub> (**12**) in einer Schlenk-Apparatur in ca. 10 ml SO<sub>2</sub> vereinigt und von -30°C auf Raumtemp. erwärmt. Aus der zunächst klaren, gelborangen Lösung fällt nach kurzer Zeit ein gelber Feststoff aus. Nach Filtration über die in der Apparatur eingebaute Fritte wird der schwerlösliche Niederschlag mehrere Male mit SO<sub>2</sub> gewaschen. **13** bleibt als hellgelbes, SO<sub>2</sub>-unlösliches Pulver auf der Fritte. Ausb. 2.08 g (83%), Zers.-P. 168–170°C. — IR:  $\tilde{\nu}$  = 1250 cm<sup>-1</sup> s, 1246 s, 1181 vs, 1147 s, 1051 m, 990 m, 824 w, 790 s, 772 m, 748 m, 731 s, 720 s, 687 vs, 662 s, 579 s, 540 w, 509 s, 488 w, 419 w, 395 vs. — <sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>CN): CF<sub>3</sub> δ = -73.54 (s), AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> -64.68 [q, <sup>1</sup>J(AsF) = 931 Hz].

C<sub>2</sub>AgAsF<sub>9</sub>N<sub>5</sub>S<sub>3</sub> (544.0) Ber. Ag 19.83 S 17.68  
Gef. Ag 19.81 S 17.85

Bis{7-(trifluormethyl)-1λ<sup>4</sup>,3λ<sup>4</sup>,5λ<sup>4</sup>-trithia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[3.3.1]nona-1(9),2,3,5,7-pentaen}silber-hexafluoroarsenat (**14**): Analog zu **11** werden 0.60 g (2.42 mmol) **3** mit 0.36 g (1.21 mmol) AgAsF<sub>6</sub> in ca. 10 ml SO<sub>2</sub> umgesetzt. Das Produkt **14** wird aus dem Filtrat nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. isoliert. Ausb. 0.69 g (72%), Zers. 136–138°C. — IR:  $\tilde{\nu}$  = 1215 cm<sup>-1</sup> vs, 1183 vs, 1167 vs, 1007 s, 824 m, 783 s, 772 s, 754 m, 712 vs, 691 vs, 665 s, 584 s, 570 m, 514 m, 505 s, 475 m, 455 w, 395 vs. — <sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>CN): CF<sub>3</sub> δ = -73.58 (s), AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> -64.71 [q, <sup>1</sup>J(AsF) = 930 Hz].

C<sub>4</sub>AgAsF<sub>12</sub>N<sub>10</sub>S<sub>6</sub> (791.3) Ber. Ag 13.63 S 24.31  
Gef. Ag 13.51 S 24.25

CAS-Registry-Nummern

**3**: 116103-05-0 / **11**: 122873-64-7 / **13**: 122873-48-8 / **14**: 122844-50-2 / [Ni(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](AsF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>: 86263-73-2

<sup>1)</sup> H. W. Roesky, P. Schäfer, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 347.  
<sup>2)</sup> H. U. Höfs, G. Hartmann, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1983) 1389.  
<sup>3)</sup> R. T. Boéré, A. W. Cordes, R. T. Oakley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 929; R. T. Boéré, C. L. French, R. T. Oakley, A. W. Cordes, J. A. Privett, S. L. Craig, J. B. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7710.  
<sup>4)</sup> T. Chivers, J. F. Richardson, N. M. R. Smith, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 47.  
<sup>5)</sup> R. Maggiulli, R. Mews, W. D. Stohrer, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1881.  
<sup>6)</sup> R. Maggiulli, R. Mews, noch unveröffentlicht; R. Maggiulli, *Diplom-Arbeit*, Univ. Göttingen, 1986.  
<sup>7)</sup> R. Maggiulli, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, in Vorbereitung, vgl. R. T. Boéré, A. W. Cordes, S. L. Craig, J. B. Graham, R. T. Oakley, J. A. J. Privett, *J. Chem. Soc., Chem.*

*Commun.* **1986**, 807; R. T. Boéré, G. Ferguson, R. T. Oakley, *Acta Cryst., Sect. C*, **42** (1986) 900; R. T. Boéré, A. W. Cordes, R. T. Oakley, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7781.  
<sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> K. Vrieze, G. v. Koten, *Rev. J. Royal Neth. Chem. Soc.* **99** (1980) 145. — <sup>8b)</sup> T. Chivers, F. Edelmann, *Polyhedron* **5** (1986) 1661. — <sup>8c)</sup> M. Herberhold, *Commun. Inorg. Chem.* **7** (1988) 53.  
<sup>9)</sup> W.-D. Stohrer et al., in Vorbereitung.  
<sup>10)</sup> R. Mews, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 278.  
<sup>11)</sup> B. Buß, P. G. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **91** (1979) 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 231.  
<sup>12)</sup> H. W. Roesky, M. Thomas, J. Schimkowiak, P. G. Jones, W. Pinkert, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 895.  
<sup>13)</sup> H. W. Roesky, M. Thomas, J. Schimkowiak, M. Schmidt, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 790.  
<sup>14)</sup> H. W. Roesky, M. Thomas, H. G. Schmidt, W. Clegg, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 405.  
<sup>15)</sup> R. Hoppenheit, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **116** (1983) 874.  
<sup>16)</sup> G. A. Gott, J. Fawcett, C. A. McAuliffe, D. R. Russell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1283.  
<sup>17)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54141, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
<sup>18)</sup> R. D. Shelton, A. H. Nielson, W. H. Fletcher, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 2178.  
<sup>19)</sup> R. J. Gillespie, F. G. Riddell, D. R. Slim, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 8069.  
<sup>20)</sup> D. M. Byler, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 32; J. W. Moore, H. W. Baird, H. B. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 1358.  
<sup>21)</sup> L. Sacconi, F. Mani, A. Bencini in *Comprehensive Coordination Chemistry* (G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Eds.), Bd. 5, S. 70ff., Pergamon Press, Oxford 1987.  
<sup>22)</sup> R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, D. R. Slim, J. D. Tyrer, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3799.  
<sup>23)</sup> <sup>23a)</sup> H.-U. Höfs, G. Hartmann, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **90** (1984) 1001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 988. — <sup>23b)</sup> R. T. Boéré, R. T. Oakley, A. W. Cordes, *Acta Cryst., Sect. C*, **41** (1985) 1686.  
<sup>24)</sup> <sup>24a)</sup> I. Ernest, W. Holick, G. Rihs, D. Schomburg, G. Shoham, D. Wenkert, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1540. — <sup>24b)</sup> J. P. Boutique, J. Riga, J. J. Verbist, J. Delhalle, J. G. Fripiat, R. C. Haddon, M. L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 312.  
<sup>25)</sup> R. Gleiter, R. Bartetzko, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3437.  
<sup>26)</sup> M. I. Bruce, J. D. Walsh, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 956.  
<sup>27)</sup> P. A. W. Dean, *J. Fluorine Chem.* **5** (1975) 499; C. D. Desjardins, J. Passmore, *ibid.* **6** (1975) 379.  
<sup>28)</sup> A. A. Woolf, H. J. Emeleus, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2865.  
<sup>29)</sup> G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1234.

# Darstellung und Kristallstrukturen einiger mit *N,N'*-Dimethylharnstoff verbrückter Diphosphorverbindungen; NMR-Untersuchung einer $\lambda^4\text{P}^+\lambda^4\text{P}^-$ -Diphosphorverbindung

Ludger Ernst, Peter G. Jones, Petra Look-Herber und Reinhard Schmutzler\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 20. Juni 1989

**Key Word:** Diphosphorus compounds, mixed valence  $\lambda^4\text{P}^+\lambda^4\text{P}^-$ , PP-bonded

## Preparation and Single-Crystal X-ray Structure Investigations of some *N,N'*-Dimethylurea-Bridged Diphosphorus Compounds; NMR Studies of a $\lambda^4\text{P}^+\lambda^4\text{P}^-$ -Diphosphorus Compound

The synthesis of *N,N'*-dimethylurea-bridged diphosphorus compounds involving the structural elements  $\lambda^3\text{P}\lambda^4\text{P}^+$  (**3b**, **3c**, and **7**) and  $\lambda^4\text{P}^+\lambda^4\text{P}^+$  (**4** and **8**) is described. The salts **4** and **8** were obtained by methylation of the  $\lambda^3\text{P}\lambda^4\text{P}^+$  compounds **3c** and **7** with  $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$ . The  $\lambda^3\text{P}$  atom in **3c** and **7** coordinates to tungsten(0) with formation of the ionic pentacarbonyl derivatives **9** and **10**. The NMR spectra of the diphosphonium salt **4** were completely analyzed using NOE and 2D shift correlation experiments ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ ). The single crystal

X-ray structure determinations of **3b** and **9** are reported. **3b** was found to crystallize as a hemisolvate with dichloromethane. The *RR/SS* diastereomer is present in the crystal. The PP distance amounts to 219.1 pm. Both phosphorus atoms interact weakly with the chloride ion (293, 312 pm). **9** crystallizes as a hemisolvate with toluene, the *RS/SR* diastereomer being present. A PP distance of 224.7 pm and weak interactions between the phosphorus atoms and an oxygen atom of the anion (305, 308 pm) are found.

In den letzten Jahren wurde mehrfach über die Darstellung *PP'*-gebundener Diphosphorverbindungen berichtet, in denen die direkt gebundenen Phosphoratome über zwei *N,N'*-Dimethylharnstoffgruppen verbrückt sind und die

durch eine große Vielfalt der restlichen Substituenten an den Phosphoratomen gekennzeichnet sind<sup>1-3</sup>.

Durch Abwandlung der in hohen Ausbeuten leicht darstellbaren Verbindung **1a** lassen sich verschiedene Verbindungstypen darstellen<sup>3</sup>. Einer der interessantesten Vertreter ist sicherlich das Diphosphoniumsalz **2**<sup>4</sup>. Obwohl schon früher die Existenz von *PP'*-gebundenen Diphosphoniumsalzen angenommen wurde<sup>5</sup>, kann ihre Existenz und Identität erst seit der Bestimmung der Struktur von **2** als gesichert gelten. Die Stabilität von **2** kann auf zwei Effekte zurückgeführt werden:

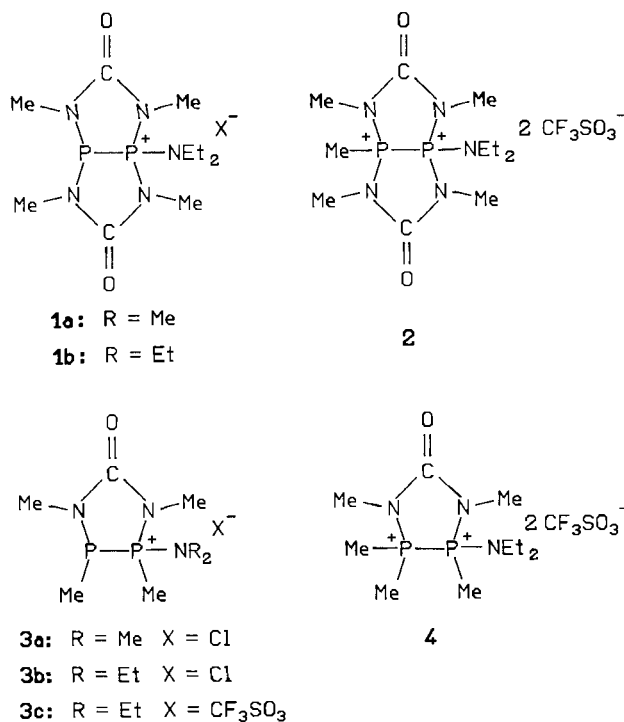
1. Die Klammerwirkung der *N,N'*-Dimethylharnstoffgruppen.
2. Die teilweise Delokalisierung der positiven Ladung über fünf Stickstoffatome, woraus Doppelbindungsanteile für die PN-Bindungen resultieren. Dies gilt besonders für die Diethylamino-Gruppe.

Diphosphorverbindungen mit einer *N,N'*-Dimethylharnstoff-Brücke waren ebenfalls, wenn auch in geringerer Zahl, bekannt<sup>6,7</sup>. Im folgenden werden einige neue Derivate dieser Verbindungsklasse beschrieben, die  $\lambda^3\text{P}\lambda^4\text{P}^+$ -,  $\lambda^4\text{P}\lambda^4\text{P}^+$ - und  $\lambda^4\text{P}^+\lambda^4\text{P}^+$ -Strukturelemente enthalten.

### Darstellung der $\lambda^3\text{P}\lambda^4\text{P}^+$ - und $\lambda^4\text{P}^+\lambda^4\text{P}^+$ -Diphosphorverbindungen

Analog zu **3a** ließ sich **3b** in guten Ausbeuten nach Gleichung (1) darstellen. Das Diethylamino-Derivat **3b** zeichnet sich durch besonders gute Kristallisationseigenschaften aus,

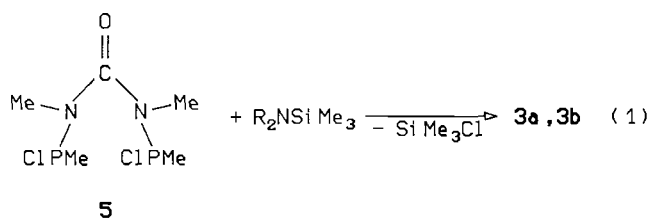
Schema 1



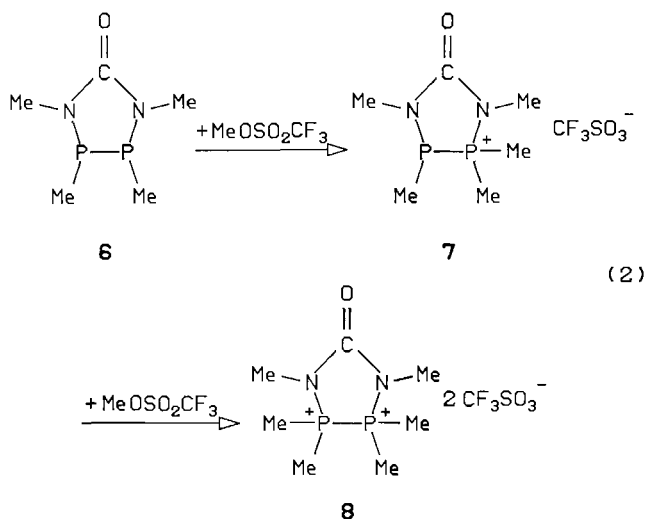


so daß die weiteren Umsetzungen mit diesem Derivat durchgeführt wurden.

Die Umsetzung von **3b** mit Trifluormethansulfonsäuremethylester  $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$  bei Raumtemperatur lieferte unter Entwicklung von Chlormethan das Triflat-Salz **3c**. Die weitere Umsetzung von **3c** mit  $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$  unter drastischen Bedingungen führte zur quantitativen Bildung des Diphosphoniumsalzes **4**. Das Salz **4** ist zwar sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit, kann aber unter Inertgas problemlos gehandhabt werden.



Die Darstellung eines  $PP'$ -gebundenen Diphosphoniumsalzes gelang auch ausgehend vom Diphosphan **6** durch Umsetzung mit  $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$ , während frühere Versuche, durch Alkylierung von Tetrakis(dialkylamino)diphosphanen mit Alkyljodid zum dialkylierten Produkt zu gelangen, zur Spaltung der  $PP$ -Bindung führten<sup>8,9</sup>. Zur Stabilisierung eines Diphosphoniumsalzes reicht offensichtlich eine  $N,N'$ -Dimethylharnstoff-Brücke aus.



**Röntgenstruktur von 3b**

Die Röntgenstrukturuntersuchung von **3b** wurde aus zwei Gründen durchgeführt:

1. Die Diphosphorverbindung **3b** bildet zwei Diastereomere. In Lösung findet Isomerisierung zu der thermodynamisch begünstigten Spezies statt. Diese weist die kleinere Kopplungskonstante  $^1J(PP)$  auf. Welches Isomer stabiler ist, konnte bisher nur vermutet werden<sup>10</sup>.

2. Das zweifach mit  $N,N'$ -Dimethylharnstoff verbrückte Chlorid **1a** weist im Kristall kurze Abstände zwischen dem  $\lambda^3$ -Phosphor und dem Chlorid auf, so daß im Grenzfall von

einer  $\lambda^4\text{P}^--\lambda^4\text{P}^+$ -Diphosphorverbindung gesprochen werden kann.

Eine Entschirmung des  $\lambda^3$ -Phosphors im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum um etwa 16 ppm beim Übergang von **3b** nach **3c** läßt für **3b** in Lösung einen  $\text{PCl}$ -Kontakt vermuten. Die Röntgenstrukturuntersuchung sollte die Bindungsverhältnisse im Kristall klären.

Die Diphosphorverbindung **3b** liegt im Kristall als  $RR/SS$ -Diastereomer vor; die Kristalle enthalten pro Mol **3b** ein halbes Mol  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Diethylaminogruppe an P(1) ist *trans*-ständig zu der Methylgruppe an P(2). Dies ist die sterisch günstigste Anordnung. Das  $\text{P}_2\text{N}_2\text{C}(\text{O})$ -Ringsystem ist planar (mittlere Abweichung von 8 Atomen 5 pm).

Der  $PP$ -Bindungsabstand in **3b** entspricht mit 219.1 (1) pm nahezu dem anderer  $\lambda^3\text{P}\lambda^4\text{P}^+$ -Diphosphorverbindungen<sup>11</sup>. Die Länge der  $\text{PN}$ -Bindung zum  $\lambda^3$ -Phosphor P(2) beträgt 176.1(3) pm, wie sie für eine  $\text{PN}$ -Einfachbindung erwartet wird. Typisch für diese Systeme ist eine Verkürzung der  $\text{PN}$ -Abstände zwischen den Stickstoffatomen und dem  $\lambda^4\text{P}^+$ -Phosphor<sup>11</sup>. Der exocyclische  $\text{PN}$ -Abstand  $[\text{P}(1)\text{N}(3) = 162.8(3) \text{ pm}]$  ist 4.2 pm kleiner als der Abstand  $[\text{P}(1)\text{N}(2) = 167.0(2) \text{ pm}]$ . Entsprechend verhalten sich die Abstände  $\text{P}(1)\text{C}(3)$   $[\text{P}(1)\text{C}(3) = 178.1(4) \text{ pm}]$  und  $\text{P}(2)\text{C}(2)$   $[\text{P}(2)\text{C}(2) = 184.0(5) \text{ pm}]$ . Die kürzeren Bindungsabstände von P(1) lassen sich auf die positive Ladung und die im Vergleich zu P(2) weitergehende  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung (größerer s-Anteil) zurückführen.

Der endocyclische Winkel  $\text{P}(2)\text{P}(1)\text{N}(2)$  liegt bei  $95.4(1)^\circ$ . Dies führt zu einer Aufweitung der restlichen Bindungswinkel an P(1) bis zu  $117.7(1)^\circ$ . Die Winkel an P(2) liegen zwischen  $88.4^\circ$   $[\text{P}(1)\text{P}(2)\text{N}(1)]$  und  $99.2(1)^\circ$   $[\text{P}(1)\text{P}(2)\text{C}(2)]$ .

Im Kristall existieren kurze Kontakte zwischen den beiden Phosphoratomen und dem nur 8 pm außerhalb der Ringebene liegenden Chlorid-Ion  $[\text{P}(2)\text{Cl}(1) = 293.2 \text{ pm}, \text{P}(1)\text{Cl}(1) = 312.1 \text{ pm}]$ .

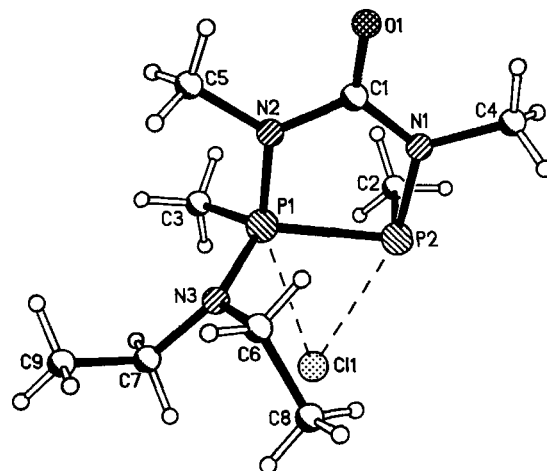
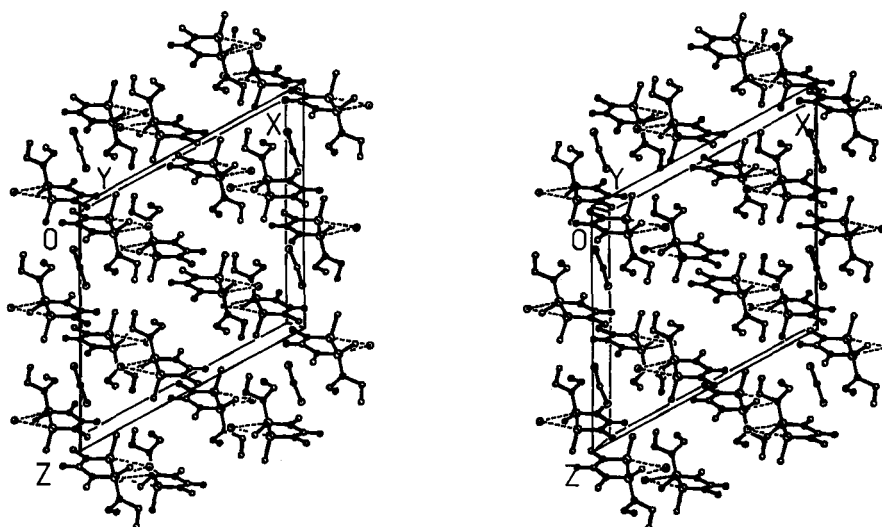


Abb. 1. Molekülstruktur von **3b** im Kristall (Radien sind willkürlich)

Die  $\text{PCl}$ -Wechselwirkung in **1** erfolgt nur mit dem Phosphan-Phosphor, obwohl der Phosphonium-Phosphor eindeutig elektrophiler ist. Dieses Verhalten wurde schon früher

Abb. 2. Packung der Moleküle von  $3b \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  im Kristall (H-Atome der Klarheit wegen weggelassen)Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von  $3b$ .  $U(\text{eq})$  sind äquivalente isotrope  $U$ -Werte, berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
P(1)	6563.8(4)	5964.1(6)	6882.5(5)	41(1)
P(2)	6345.3(5)	7467.3(7)	6136.0(6)	50(1)
C1(1)	8147.2(5)	7387.3(7)	7375.3(7)	69(1)
N(1)	5272(2)	7134(2)	5564(2)	56(1)
N(2)	5575(1)	5526(2)	6325(2)	46(1)
N(3)	6786(1)	6067(2)	7909(2)	50(1)
O(1)	4234(1)	5901(2)	5280(1)	64(1)
C(1)	4968(2)	6176(3)	5681(2)	48(1)
C(2)	6650(2)	7015(3)	5317(2)	66(2)
C(3)	7214(2)	4968(3)	6769(2)	55(2)
C(4)	4676(3)	7938(3)	4974(3)	77(2)
C(5)	5319(2)	4490(3)	6528(2)	60(2)
C(6)	6259(2)	6763(3)	8122(2)	63(2)
C(7)	7593(2)	5707(4)	8653(2)	75(2)
C(8)	6632(4)	7820(4)	8514(5)	133(5)
C(9)	7479(3)	4978(4)	9259(3)	94(2)
C1(2)	4696(2)	410(2)	6574(1)	210(2)
C(10)	5000	1184(6)	7500	98(4)

Tab. 2. Bindungsabstände [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] in  $3b$ 

P(1)-P(2)	219.1 (2)	P(1)-N(2)	167.0 (2)
P(1)-N(3)	162.8 (3)	P(1)-C(3)	178.1 (4)
P(2)-N(1)	176.1 (3)	P(2)-C(2)	184.0 (5)
N(1)-C(1)	136.3 (5)	N(1)-C(4)	146.5 (5)
N(2)-C(1)	138.9 (3)	N(2)-C(5)	146.2 (5)
N(3)-C(6)	145.8 (5)	N(3)-C(7)	148.4 (4)
O(1)-C(1)	122.0 (3)	C(6)-C(8)	148.0 (6)
C(7)-C(9)	147.2 (7)	P(1)...C1(1)	312.2 (3)
P(2)...C1(2)	293.2 (3)	C1(2)-C(10)	171.6 (5)
P(2)-P(1)-N(2)	95.4(1)	P(2)-P(1)-N(3)	117.3(1)
N(2)-P(1)-N(3)	107.0(2)	P(2)-P(1)-C(3)	117.7(1)
N(2)-P(1)-C(3)	107.3(1)	N(3)-P(1)-C(3)	110.1(2)
P(1)-P(2)-N(1)	88.4(1)	P(1)-P(2)-C(2)	99.2(1)
N(1)-P(2)-C(2)	98.9(2)	P(2)-N(1)-C(1)	122.5(2)
P(2)-N(1)-C(4)	118.8(3)	C(1)-N(1)-C(4)	118.6(3)
P(1)-N(2)-C(1)	119.7(2)	P(1)-N(2)-C(5)	121.6(2)
C(1)-N(2)-C(5)	118.6(2)	P(1)-N(3)-C(6)	118.2(2)
P(1)-N(3)-C(7)	123.3(3)	C(6)-N(3)-C(7)	116.9(3)
N(1)-C(1)-N(2)	113.7(2)	N(1)-C(1)-O(1)	124.6(3)
N(2)-C(1)-O(1)	121.7(3)	N(3)-C(6)-C(8)	115.3(5)
N(3)-C(7)-C(9)	112.7(3)	C1(2)-C(10)-C1(2A)	112.2(5)

darauf zurückgeführt, daß bei der Erhöhung der Koordinationszahl des  $\lambda^4$ -Phosphors kurze nichtbindende Abstände zwischen den Ethylgruppen und dem  $\lambda^3$ -Phosphor sowie den am Ring gebundenen Methylgruppen und dem fünften Substituenten auftreten<sup>11)</sup>. Diese Wechselwirkungen sollten bei  $3b$  kleiner sein, wodurch die Ausbildung eines „PPCl-Dreiringes“ ermöglicht wird.

### NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte für  $3b$  und  $3c$  unter Zuhilfenahme der protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren und der selektiv  $^{31}\text{P}$ -entkoppelten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Die Auswertung der NMR-Spektren von  $7$  wurde dazu analog vorgenommen (Daten im Experimentellen Teil). Die Zuordnung der Signale für  $4$  und  $8$  war auf diesem Wege nicht möglich. Deshalb wurden zur vollständigen Interpretation der NMR-Daten von  $4$  ein NOE-Differenz-Experiment und zweidimensionale  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ - sowie  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelations-Experimente durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 und Tab. 3 aufgeführt. Der Gang der Zuordnung wird im folgenden näher beschrieben.

Als Ausgangspunkte der Analyse dienten diejenigen Zuordnungen, die aufgrund charakteristischer Merkmale als sicher angenommen werden konnten: das Multiplett a für die Methylenprotonen sowie die Signale C und D für die  $\text{NCH}_3$ -Kohlenstoffatome.

In einem NOE-Differenz-Experiment, bei dem die Resonanz a gesättigt wurde, beobachtete man eine Verstärkung der Signale  $d > f \approx c$ . Aus der zweidimensionalen  $\text{C}$ ,  $\text{H}$ -Shift-Korrelation ging hervor, daß das Protonen-Signal b zu derselben  $\text{N}$ -Methyl-Gruppe gehört wie das  $^{13}\text{C}$ -Signal D und daß c und C ebenfalls zusammengehören. Durch Kombination mit dem NOE-Ergebnis sind dann die Resonanzen

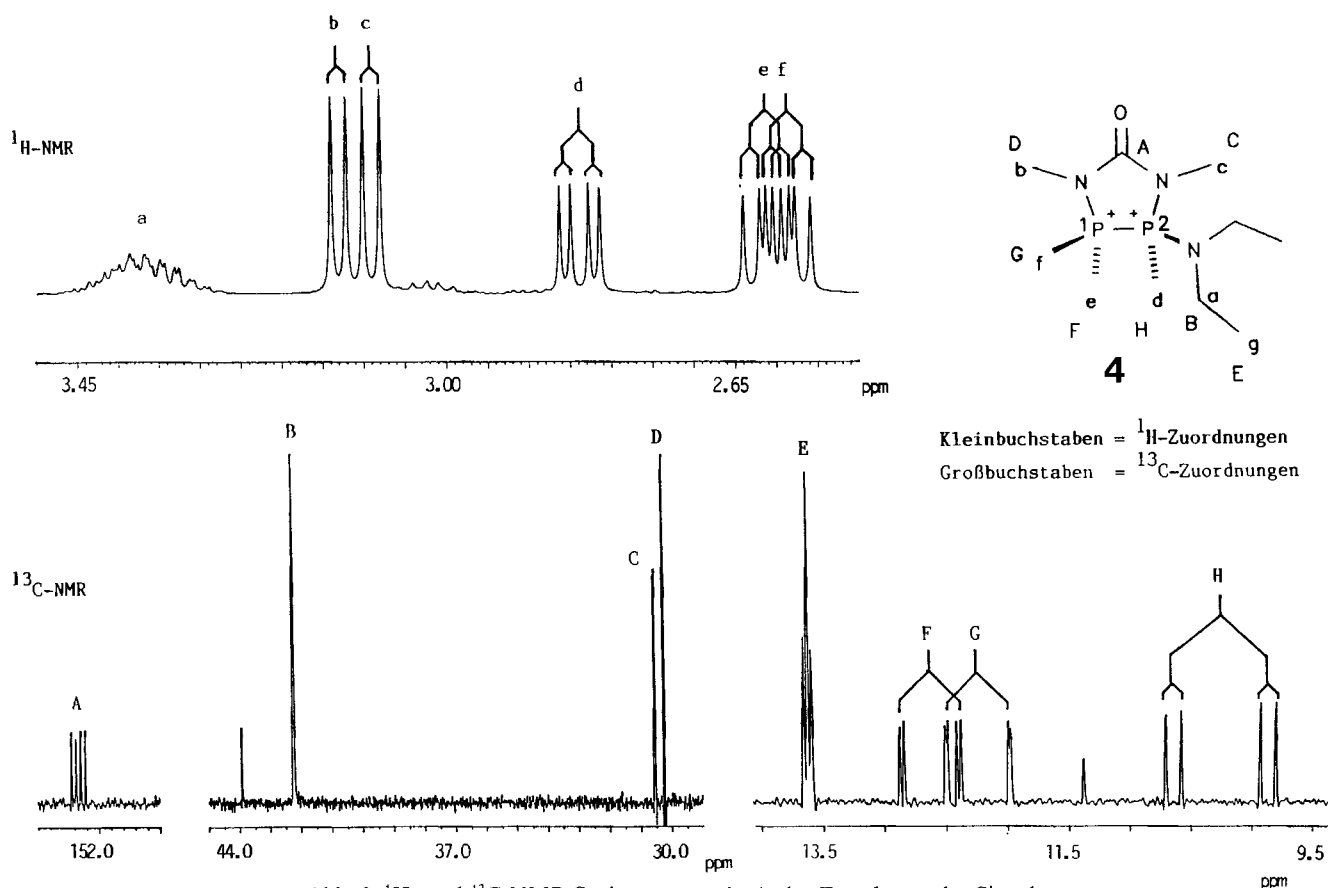


Abb. 3. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **4** mit der Zuordnung der Signale

Tab. 3. <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten von **4**<sup>a)</sup>

Signal	δ	Mult.	Kopplungskonstanten <sup>b)</sup>	
<sup>1</sup> H-NMR (9.4 T, 400.1 MHz)				
			<i>J</i> (PH)	
a	3.37	m	?	
b	3.13	d	7.3	
c	3.09	d	8.2	
d	2.83	dd	±14.2, ±5.3 oder ±14.3, ∓5.5	
e	2.61	dd	±14.4, ±7.5 oder ±14.6, ∓8.2	
f	2.58	dd	±14.2, ±7.5 oder ±14.3, ∓7.7	
g	1.24	t	7.1 [ <i>J</i> (HH)]	
<sup>13</sup> C-NMR (9.4 T, 100.6 MHz)				
			<i>J</i> (PC)	
			<sup>1</sup> <i>J</i> (CH)-Korrelation	
A	152.33	dd	±15.1, ± 7.7 oder ±15.2, ∓ 7.9	—
B	42.23	br	?	a
C	30.54	d	3.6	c
D	30.25	d	3.8	b
E	13.62	t	0 oder 6.5 <sup>c)</sup>	g
F	12.63	dd	±46.6, ± 3.1 oder ±46.7, ∓ 3.9	e
G	12.24	dd	±51.9, ± 1.4 oder ±52.0, ∓ 2.3	f
H	10.25	dd	±78.8, ±12.2 oder ±79.1, ∓13.6	d
Anion	121.64	q	319.8 [ <i>J</i> (FC)]	
<sup>31</sup> P-NMR (4.7 T, 81.0 MHz)				
			<i>J</i> (PP)	
1	52.07			
2	49.81		67.3 ± 0.2 Hz	

a) In CD<sub>3</sub>CN (δ<sub>H</sub> = 1.93, δ<sub>C</sub> = 1.30). — b) Alle *J*(PH)- und *J*(PC)-Werte [Hz] durch iterative Analyse ermittelt (Programm PANIC, Fa. Bruker). — c) |*J*<sub>PC</sub> + *J*<sub>FC</sub>| = 0 oder 6.5 Hz.

der beiden NCH<sub>3</sub>-Gruppen auch individuell zugeordnet. Zwei der drei PCH<sub>3</sub>-Signale, d und f, erfahren bei Sättigung von H<sub>a</sub> einen NOE, so daß das nicht verstärkte Signal e der am weitesten von der Diethylamino-Gruppe entfernten PCH<sub>3</sub>-Einheit, nämlich der *trans*-ständigen zugehören muß.

Eine Unterscheidung der Signale d und f könnte aus dem größeren NOE von d abgeleitet werden, das damit der zum Diethylamino-Rest geminal-ständigen PCH<sub>3</sub>-Gruppe zükäme. Dieser für sich allein nicht vollständig überzeugende Hinweis wird durch die <sup>13</sup>C-NMR-Daten gestützt: H<sub>d</sub> und C<sub>H</sub> sind miteinander verknüpft (C,H-Korrelation), und C<sub>H</sub> weist eine deutlich größere <sup>1</sup>*J*(PC)-Kopplung auf (≈79 Hz) als C<sub>F</sub> (≈47 Hz) oder C<sub>G</sub> (≈52 Hz), wie es zu erwarten ist, wenn ein vierbindiges Phosphoratom einen elektronegativeren Substituenten (N statt C) trägt. Durch diese Experimente und Überlegungen sind also <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum vollständig zugeordnet.

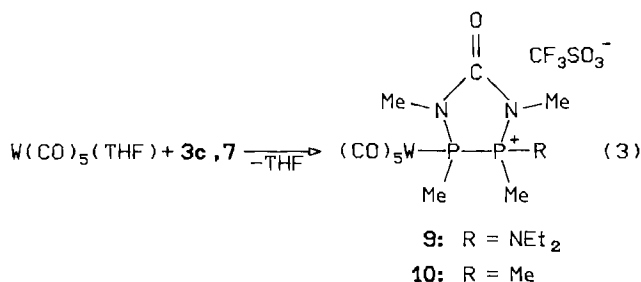
Die Zuordnung des <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums über <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-Entkopplungen gelang nicht, da die Selektivität nicht ausreichend war und die Veränderungen im komplexen <sup>1</sup>H-gekoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nicht gedeutet werden konnten. Die Zuordnung gelang schließlich mit Hilfe eines 2D-<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H-Verschiebungskorrelations-Experimentes, bei dem die Parameter auf *J*(PH) = 14.3 Hz optimiert worden waren. Dabei wurden für das stärker entschirmte der beiden Phosphoratom (P<sup>1</sup>) Kreuzpeaks mit den Protonensignalen b (schwach) sowie e + f (stark) und für das stärker abgeschirmte Phosphoratom (P<sup>2</sup>) Kreuzpeaks mit den Protonen-

signalen a (schwach), c (schwach) und d (stark) beobachtet. Folglich trägt  $\text{P}^2$  den Diethylamino-Rest.

Abgesehen von den Resonanzen der  $\text{NCH}_3$ -Gruppen, die nur als einfache Dubletts absorbieren, sind sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum alle Absorptionen die X-Teile von ABX-Spinsystemen. Da aber jeweils nur vier Linien der relativen Intensität 1.0 beobachtet wurden, waren stets zwei Lösungen möglich, die die experimentellen Spektren reproduzierten (vgl. Tab. 3). Aus der Gestalt („Steigung“) der Kreuzpeaks in der C,H-Shift-Korrelationsmatrix konnten schließlich noch einige relative Vorzeichen von  $^nJ(\text{PC})$  bezüglich  $^{n+1}J(\text{PH})$  bestimmt werden. Aus den Kreuzpeaks F/e, G/f und H/d folgt jeweils  $^2J(\text{PH}) \cdot ^1J(\text{PC}) < 0$ , aus dem letztgenannten zusätzlich  $^3J(\text{PH}) \cdot ^2J(\text{PC}) > 0$ .

### Reaktion von 3c und 7 mit $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$

Das schwach koordinierte Tetrahydrofuran (THF) in  $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$  läßt sich schon bei niedrigen Temperaturen durch 3c oder 7 verdrängen. Es kommt zur Bildung der kristallinen Feststoffe 9 und 10, die an der Luft kurze Zeit handhabbar sind, aber unter Licht- und Luft-Ausschluß gelagert werden müssen.



Beide Komplexe wurden elementaranalytisch, IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Für 9 wurde darüber hinaus eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Koordination resultiert in einer Entschirmung des koordinierten Phosphors im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum um 30 bzw. 40 ppm gegenüber 3c bzw. 7. Der Phosphonium-Phosphor ist dagegen in beiden Fällen etwas stärker abgeschirmt. Die Beträge der PP-Kopplungskonstanten verringern sich durch die Komplexierung erheblich.

Der Wert für  $^1J(\text{WP})$  beträgt in beiden Fällen etwa 290 Hz und ist damit den Werten für Tris(dialkylamino)phosphan-Komplexe ähnlich<sup>12)</sup>. Die Werte für  $^2J(\text{WP})$  sind in beiden Fällen sehr klein; nur für 9 konnte ein Wert für  $^2J(\text{WP})$  von 2.7 Hz durch iterative Analyse des ABX-Satellitenspektrums bestimmt werden.

Die indirekte Substitution einer Carbonylgruppe in  $\text{W}(\text{CO})_6$  durch 3c oder 7 führt zu einer Tieffeldverschiebung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen der restlichen CO-Gruppen relativ zum Hexacarbonyl. Wie erwartet sind die *trans*- $^2J(\text{PC})$ -Werte größer als die entsprechenden *cis*-Kopplungen. Zur Registrierung der  $^1J(\text{WC})$ -Kopplungen reichte die Meßzeit nicht aus.

### Röntgenstruktur von 9

Wie in 3b liegen auch in 9 *cis*-ständige Methylgruppen vor (durch Prioritätenänderung *RS/SR*-Isomer); die Kri-

stalle von 9 enthalten pro Mol 9 ein halbes Mol Toluol. Es wurden schwache Wechselwirkungen (305, 308 pm) zwischen den beiden Phosphoratomen und einem der Sauerstoffatome der  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ -Gruppierung beobachtet.

Der PP-Abstand vergrößert sich um 4.6 pm auf 224.7(4) pm, liegt damit aber noch immer im üblichen PP-Einfachbindungsbereich. Die Geometrie um P(1) ist in 3b und 9 sehr ähnlich. Der P(2)N(1)-Abstand verkleinert sich durch Koordination um 4.2 pm, die P(2)C(3)-Bindung ist in 9 gegenüber 3b um 2.3 pm verkürzt. Da die Bindungswinkel des koordinierten Phosphors P(2) außerhalb des Ringes in 9 gegenüber 3b aufgeweitet sind, können die Differenzen auf Unterschiede in der Hybridisierung zurückgeführt werden.

Die P(2)W-Bindung in 9 ist um 3.1 pm kürzer als in  $(\text{Me}_3\text{P})\text{W}(\text{CO})_5$ <sup>13)</sup>. Dies bestätigt die guten Akzeptoreigenschaften von 9. Am Wolfram kommt es nur zu geringen Abweichungen von der oktaedrischen Geometrie. Die zum Phosphor *trans*-ständige CW-Bindung ist mit 200.5(17) pm um 2.7 pm kürzer als die mittlere CW-Bindungslänge. Diese Differenz ist etwa so groß wie für  $(t\text{Bu}_3\text{P})\text{W}(\text{CO})_5$ <sup>14)</sup> und liegt über dem Wert für  $(\text{Me}_3\text{P})\text{W}(\text{CO})_5$ . Für andere Wolfram-Phosphan-Komplexe sind allerdings auch größere Differenzen gefunden worden<sup>15,16)</sup>. Die entsprechende CO-Bindung

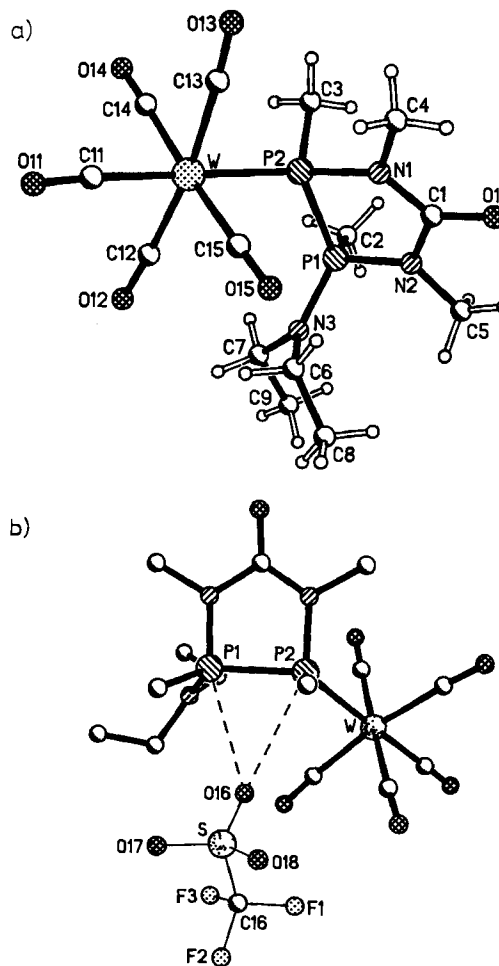


Abb. 4. Molekülstruktur von 9 (Radien sind willkürlich): a) nur Kation; b) Wechselwirkung zwischen Kation und Anion (H-Atome weggelassen)

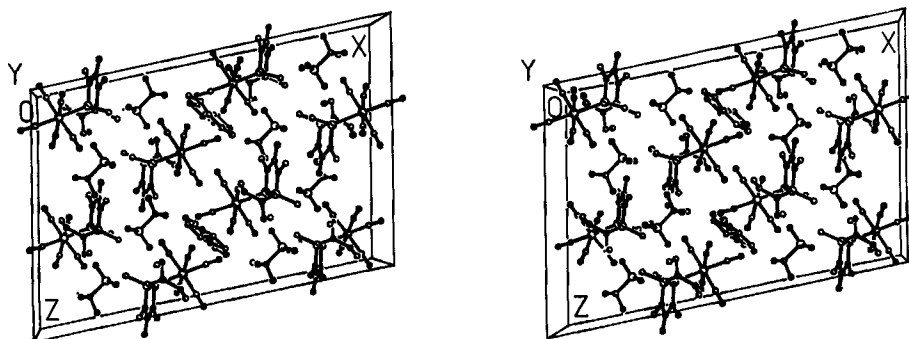


Abb. 5. Packung der Moleküle von 9 im Kristall

Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von 9.  $U(\text{eq})$  wie in Tab. 1

	x	y	z	$U(\text{eq})$
W	5769.6(2)	5873.7(4)	6299.0(3)	41(1)
P(1)	6807(1)	8491(2)	6210(2)	35(1)
P(2)	6585(1)	6639(2)	6073(2)	35(1)
N(1)	6638(4)	6710(8)	5162(5)	42(4)
N(2)	6882(4)	8615(8)	5345(5)	39(4)
N(3)	6389(4)	9427(8)	6364(6)	45(4)
C(1)	6814(5)	7648(10)	4872(7)	43(5)
O(1)	6902(4)	7737(7)	4251(5)	56(4)
C(2)	7406(5)	8754(10)	6800(6)	41(4)
C(3)	7165(4)	5919(10)	6514(7)	44(4)
C(4)	6521(6)	5705(10)	4682(8)	62(6)
C(5)	7056(6)	9693(10)	5060(7)	55(5)
C(6)	5900(6)	9476(12)	5832(9)	67(6)
C(7)	6419(7)	10040(12)	7067(9)	74(7)
C(8)	5771(7)	10556(14)	5475(11)	101(9)
C(9)	6562(7)	11258(12)	7047(10)	86(8)
C(11)	5106(6)	5251(13)	6456(9)	67(6)
O(11)	4710(5)	4958(10)	6521(8)	95(6)
C(12)	5653(5)	7196(12)	6958(8)	56(5)
O(12)	5541(4)	7915(9)	7329(6)	84(5)
C(13)	5857(5)	4410(12)	5746(9)	60(6)
O(13)	5910(5)	3557(10)	5477(8)	103(6)
C(14)	6158(5)	5015(11)	7224(8)	48(5)
O(14)	6350(4)	4528(9)	7724(6)	77(5)
C(15)	5410(6)	6670(12)	5366(9)	63(6)
O(15)	5213(5)	7108(10)	4830(7)	98(5)
S	7021(1)	7404(3)	8439(2)	51(1)
O(16)	6728(4)	7435(8)	7694(5)	62(4)
O(17)	7324(4)	8405(8)	8656(6)	77(4)
O(18)	7255(4)	6334(9)	8644(6)	87(5)
C(16)	6546(7)	7485(12)	8986(9)	68(7)
F(1)	6206(4)	6632(8)	8833(5)	89(4)
F(2)	6741(4)	7439(9)	9702(5)	99(5)
F(3)	6281(4)	8450(8)	8871(6)	98(5)
C(101)	5065(16)	431(26)	7528(21)	128(12)
C(102)	4710	201	6883	126(16)
C(103)	4402	1077	6528	74(9)
C(104)	4450	2182	6819	127(16)
C(105)	4805	2412	7464	137(18)
C(106)	5113	1536	7818	179(25)

*trans* zum Phosphor ist dagegen nicht kürzer als die mittlere CO-Bindungslänge. Wegen der allgemein großen Standardabweichungen können die relativ kleinen Differenzen der PW- und vor allem der CO-Abstände nicht weitergehend diskutiert werden.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der *BASF AG*, *Bayer AG* und *Hoechst AG* wird für zahlreiche Chemikalienspenden gedankt. Die röntgenographische Untersuchung von Verbindung 9 wurde im *Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen* durchgeführt.

Tab. 5. Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in 9

W-P(2)	248.5 (3)	W-C(11)	200.5 (17)
W-C(12)	203.1 (15)	W-C(13)	203.0 (15)
W-C(14)	207.2 (13)	W-C(15)	202.3 (15)
P(1)-P(2)	224.7 (4)	P(1)-N(2)	165.7 (11)
P(1)-N(3)	163.6 (11)	P(1)-C(2)	178.1 (11)
P(2)-N(1)	171.9 (10)	P(2)-C(3)	181.7 (11)
N(1)-C(1)	134.7 (16)	N(1)-C(4)	146.7 (15)
N(2)-C(1)	141.7 (16)	N(2)-C(5)	147.8 (16)
N(3)-C(6)	147.7 (17)	N(3)-C(7)	147.2 (19)
C(1)-O(1)	122.2 (17)	C(6)-C(8)	143.5 (22)
C(7)-C(9)	147.8 (20)	C(11)-O(11)	114.9 (21)
C(12)-O(12)	116.2 (19)	C(13)-O(13)	113.6 (19)
C(14)-O(14)	111.9 (17)	C(15)-O(15)	114.5 (19)
S-O(16)	144.1 (9)	S-O(17)	143.6 (10)
S-O(18)	141.8 (11)	S-C(16)	178.7 (20)
C(16)-F(1)	134.4 (18)	C(16)-F(2)	132.2 (18)
C(16)-F(3)	132.8 (18)		
P(2)-W-C(11)	178.7(5)	P(2)-W-C(12)	94.3(4)
C(11)-W-C(12)	86.6(6)	P(2)-W-C(13)	91.3(4)
C(11)-W-C(13)	88.0(6)	C(12)-W-C(13)	172.1(6)
P(2)-W-C(14)	89.7(4)	C(11)-W-C(14)	91.3(6)
C(12)-W-C(14)	89.4(6)	C(13)-W-C(14)	85.1(6)
P(2)-W-C(15)	88.8(5)	C(11)-W-C(15)	90.2(6)
C(12)-W-C(15)	93.1(6)	C(13)-W-C(15)	92.5(6)
C(14)-W-C(15)	177.2(6)	P(2)-P(1)-N(2)	93.3(3)
P(2)-P(1)-N(3)	119.2(4)	N(2)-P(1)-N(3)	109.3(5)
P(2)-P(1)-C(2)	115.0(4)	N(2)-P(1)-C(2)	107.7(6)
N(3)-P(1)-C(2)	110.5(5)	W-P(2)-P(1)	123.5(2)
W-P(2)-N(1)	115.6(4)	P(1)-P(2)-N(1)	89.5(3)
W-P(2)-C(3)	117.9(4)	P(1)-P(2)-C(3)	102.2(4)
N(1)-P(2)-C(3)	103.1(6)	P(2)-N(1)-C(1)	122.2(8)
P(2)-N(1)-C(4)	120.2(8)	C(1)-N(1)-C(4)	117.5(11)
P(1)-N(2)-C(1)	119.8(8)	P(1)-N(2)-C(5)	121.7(8)
C(1)-N(2)-C(5)	118.3(11)	P(1)-N(3)-C(6)	117.7(9)
P(1)-N(3)-C(7)	124.1(9)	C(6)-N(3)-C(7)	116.7(12)
N(1)-C(1)-N(2)	114.7(11)	N(1)-C(1)-O(1)	126.4(11)
N(2)-C(1)-O(1)	118.9(11)	N(3)-C(6)-C(8)	116.0(12)
N(3)-C(7)-C(9)	114.5(14)	W-C(11)-O(11)	175.3(13)
W-C(12)-O(12)	173.6(12)	W-C(13)-O(13)	175.9(14)
W-C(14)-O(14)	177.1(12)	W-C(15)-O(15)	178.6(15)
O(16)-S-O(17)	114.7(6)	O(16)-S-O(18)	113.9(6)
O(17)-S-O(18)	116.6(6)	O(16)-S-C(16)	102.7(7)
O(17)-S-C(16)	103.4(7)	O(18)-S-C(16)	103.1(7)
S-C(16)-F(1)	112.2(11)	S-C(16)-F(2)	112.1(12)
F(1)-C(16)-F(2)	107.2(13)	S-C(16)-F(3)	112.2(12)
F(1)-C(16)-F(3)	106.0(13)	F(2)-C(16)-F(3)	106.7(13)

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt. — NMR-Spektren: Bruker-AM-400- ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  bei 400.1 bzw. 100.6 MHz) und -AC-200-Spektrometer ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{31}\text{P}$  bei 200.1, 50.3 bzw. 81.0 MHz), Standard für  $^1\text{H}$ : TMS oder  $\text{CHD}_2\text{CN}$  ( $\delta = 1.93$ ), für  $^{13}\text{C}$ :  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 77.05$ ) oder  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $\delta = 1.30$ ), für  $^{31}\text{P}$ : ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , keine Suszeptibilitätskorrektur. Die Multiplizitätsangaben bei den  $^{13}\text{C}$ -Daten beziehen sich auf die Kopp-

lungen mit  $^{31}\text{P}$ . Der Substitutionsgrad der C-Atome wurde mit der DEPT-Technik<sup>17)</sup> bestimmt; die Ergebnisse sind nicht eigens aufgeführt, sie stimmen mit den getroffenen Zuordnungen überein. Die NOE-Messung wurde im Differenz-Modus durchgeführt. Die Sättigungsdauer vor der Aquisition der FIDs betrug 10 s, die Einstrahlleistung 40 dB unter (nominal) 0.2 W. Die Aufnahme des zweidimensionalen  $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -Korrelationsspektrums (100.6/400.1 MHz) wurde mit der Impulsfolge nach Bax<sup>18)</sup> und Rutar<sup>19)</sup> zur Unterdrückung vicinaler H,H-Kopplungen in der F1-Dimension durchgeführt. Es wurden 64 FIDs von je 1 K Datenpunkten aufgenommen. Der Relaxations-Delay betrug 0.4 s, der Polarisierungs-Delay (D3) 3.7 ms, der Refokussierungs-Delay (D4) 2.2 ms. Die Daten wurden in beiden Dimensionen mit einer Sine-bell-Funktion multipliziert. Nach Zero-filling in F1 und Fourier-Transformation betrug die digitale Auflösung 7.1 Hz/Pkt. ( $^{13}\text{C}$ ) bzw. 7.5 Hz/Pkt. ( $^1\text{H}$ ). Das  $^{31}\text{P},^1\text{H}$ -Korrelations-Experiment (81.0/200.1 MHz) wurde analog durchgeführt mit folgenden Abweichungen: Standard-Impulsfolge nach Ernst et al.<sup>20)</sup> und Freeman et al.<sup>21)</sup>, D3 = 35.0 ms, D4 = 17.5 ms [d.h. Optimierung auf  $J(\text{PH}) = 14.3$  Hz], 64 FIDs von je 512 Datenpunkten, 1.6 Hz/Pkt. ( $^{31}\text{P}$ ) bzw. 1.9 Hz/Pkt. ( $^1\text{H}$ ). Software-Version: Bruker DISR87. — IR-Spektren: Beckman IR-4260. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen, und Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig; Bayer AG Leverkusen. — Nach Literaturangaben dargestellte Verbindungen: **5**, **6**<sup>22)</sup>,  $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})^{23)}$ .

*2-(Diethylamino)-1,2,3,4-tetramethyl-1,4-diaza-2 $\lambda^4$ -phosphonia-3 $\lambda^3$ -phospha-5-cyclopentanon-chlorid (3b)*: Zu einer Lösung von 11.16 g (44.8 mmol) **5** in 150 ml Diethylether wurden unter Eiskühlung innerhalb von 30 min 6.51 g (44.8 mmol)  $\text{Et}_2\text{NSiMe}_3$  getropft. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit je 20 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das so gewonnene **3b** konnte als Dichlormethansolvat in Form von Einkristallen aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  gewonnen werden. Ausb. 11.5 g (90%), Schmp. 107–112°C (Zers.). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O}) \tilde{\nu} = 1690, 1678 \text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200.1 MHz):  $\delta = 1.26$  [t,  $\text{NCCH}_3$ ,  $^3J(\text{HH}) = 7.1$  Hz], 1.96 [dd,  $\lambda^3\text{PCH}_3$ ,  $^3J(\text{PH}) = 18.9$ ,  $^2J(\text{PH}) = 7.7$  Hz], 2.56 [dd,  $\lambda^4\text{PCH}_3$ ,  $^2J(\text{PH}) = 14.0$ ,  $^3J(\text{PH}) = 1.2$  Hz], 2.95 [d,  $\lambda^4\text{PNCH}_3$ ,  $^3J(\text{PH}) = 7.8$  Hz], 2.97 [dd,  $\lambda^3\text{PNCH}_3$ ,  $^3J(\text{PH}) = 7.8$ ,  $^4J(\text{PH}) = 2.1$  Hz], 3.24 (m,  $\text{NCH}_2$ ), 5.32 (s,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3 MHz):  $\delta = 9.72$  [dd,  $\text{PCH}_3$ ,  $J(\text{PC}) = 80.9$ ,  $J(\text{PC}) = 3.2$  Hz], 14.06 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 15.97 [d,  $\text{PCH}_3$ ,  $J(\text{PC}) = 39.3$  Hz], 28.40 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 30.63 [dd,  $\text{NCH}_3$ ,  $J(\text{PC}) = 20.8$ ,  $J(\text{PC}) = 12.0$  Hz], 42.05 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 53.37 (s,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 157.34 (nicht aufgelöst, C=O). —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 81.0 MHz):  $\delta = -1.4$  (d,  $\lambda^3\text{P}$ ), 60.4 (d,  $\lambda^4\text{P}^+$ ),  $^1J(\text{PP}) = 240.6$  Hz, wenig Isomer bei  $\delta = 12.4$  (d,  $\lambda^3\text{P}$ ), 58.0 (d,  $\lambda^4\text{P}^+$ ),  $^1J(\text{PP}) = 319$  Hz.

$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{OP}_2 \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (328.2) Ber. C 34.77 H 7.06 P 18.88  
Gef. C 34.93 H 7.14 P 17.71

*2-(Diethylamino)-1,2,3,4-tetramethyl-1,4-diaza-2 $\lambda^4$ -phosphonia-3 $\lambda^3$ -phospha-5-cyclopentanon-trifluormethansulfonat (3c)*: Zu 9.0 g (31.5 mmol) **3b** in 40 ml Dichlormethan wurden bei Raumtemp. 5.17 g (31.5 mmol)  $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$  getropft. Neben einer leichten Wärmeentwicklung wurde die Bildung eines Gases beobachtet. Nach beendeter Zugabe wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt, und die flüchtigen Bestandteile wurden i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde aus 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch Zugabe von 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  ausgefällt. Der nach 2 h bei  $-20^\circ\text{C}$  gebildete weiße Feststoff wurde abgetrennt, zweimal mit je 10 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 12 g (95%), Schmp. 120°C (Zers.). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O}) \tilde{\nu} = 1698 \text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200.1 MHz):  $\delta = 1.23$  [t,  $\text{NCCH}_3$ ,  $^3J(\text{HH}) = 7.2$  Hz], 1.73 [dd,  $\lambda^3\text{PCH}_3$ ,  $^3J(\text{PH}) = 19.6$ ,  $^2J(\text{PH}) = 7.3$  Hz], 2.47 [d,  $\lambda^4\text{PCH}_3$ ,  $^2J(\text{PH}) = 13.9$ ,  $^3J(\text{PH}) =$

2.2 Hz], 3.01 [d,  $\lambda^4\text{PNCH}_3$ ,  $^3J(\text{PH}) = 7.8$  Hz], 3.05 [dd,  $\lambda^3\text{PNCH}_3$ ,  $^3J(\text{PH}) = 9.3$ ,  $^4J(\text{PH}) = 1.8$  Hz], 3.15 (m,  $\text{NCH}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3 MHz):  $\delta = 6.11$  [d,  $\text{PCH}_3$ ,  $J(\text{PC}) = 73.7$  Hz], 13.03 [d,  $\text{PCH}_3$ ,  $J(\text{PC}) = 41.3$  Hz], 13.91 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 28.40 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 31.80 [dd,  $\text{NCH}_3$ ,  $J(\text{PC}) = 21.9$ ,  $J(\text{PC}) = 11.6$  Hz], 41.68 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 157.23 („dd“, C=O, Abstände 24.5 und 10.5 Hz). —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 81.0 MHz):  $\delta = 14.70$  (d,  $\lambda^3\text{P}$ ), 62.90 (d,  $\lambda^4\text{P}$ ),  $^1J(\text{PP}) = 243.8$  Hz; Isomer bei  $\delta = 29.4$  (d,  $\lambda^3\text{P}$ ), 61.9 (d,  $\lambda^4\text{P}$ ),  $^1J(\text{PP}) = 291.6$  Hz.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{P}_2\text{S}$  (399.3) Ber. C 30.08 H 5.55 P 15.51  
Gef. C 29.88 H 5.40 P 15.40

*2-(Diethylamino)-1,2,3,3,4-pentamethyl-1,4-diaza-2 $\lambda^4$ ,3 $\lambda^4$ -diphosphonia-5-cyclopentanon)-bis(trifluormethansulfonat) (4)*: In einem mit Teflon<sup>®</sup>-Hahn versehenen dickwandigen Glasrohr von etwa 250 ml Volumen wurden 1.3 g (3.2 mmol) **3c** und 0.53 g (3.2 mmol)  $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Das verschlossene Rohr wurde im Ölbad 1 h auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Es bildete sich etwas weißer Feststoff. Danach wurde das Gemisch 72 h in einem Trockenschrank auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt. Die gebildeten farblosen Kristalle wurden anschließend abfiltriert, einmal mit 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.5 g (83%), Schmp. 183–190°C (Zers.). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O}) \tilde{\nu} = 1705 \text{ cm}^{-1}$ . — NMR-Daten siehe Tab. 3.

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_7\text{P}_2\text{S}_2$  (563.4) Ber. C 25.58 H 4.47 P 10.99  
Gef. C 25.31 H 4.45 P 11.25

*1,2,2,3,4-Pentamethyl-1,4-diaza-2 $\lambda^4$ -phosphonia-3 $\lambda^3$ -phospha-5-cyclopentanon-trifluormethansulfonat (7)*: Zu einer Lösung von 1.13 g (6.3 mmol) **6** in 10 ml Toluol wurden bei Raumtemp. 1.04 g (6.3 mmol)  $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$  getropft, wobei schwache Wärmeentwicklung auftrat. Es bildete sich augenblicklich der weiße Feststoff **7**, der nach 4 h abfiltriert und zweimal mit 10 ml Toluol gewaschen wurde. Anschließend wurde **7** mehrere h i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.43 g (66%), Schmp. 206–212°C (Zers.). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O}) \tilde{\nu} = 1715 \text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400.1 MHz):  $\delta = 1.66$  [dd,  $\lambda^3\text{PCH}_3$ ,  $^3J(\text{PH}) = 18.6$ ,  $^2J(\text{PH}) = 7.8$  Hz], 2.18 [dd,  $\lambda^4\text{PCH}_3$ ,  $^2J(\text{PH}) = 14.1$ ,  $^3J(\text{PH}) = 5.8$  Hz], 2.26 [d,  $\lambda^4\text{PCH}_3$ ,  $^2J(\text{PH}) = 14.3$  Hz], 2.97 [dd,  $\lambda^3\text{PNCH}_3$ ,  $^3J(\text{PH}) = 10.0$ ,  $^4J(\text{PH}) = 1.5$  Hz], 3.00 [d,  $\lambda^4\text{PNCH}_3$ ,  $^3J(\text{PH}) = 7.4$  Hz]. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 100.6 MHz):  $\delta = 8.11$  [d,  $\text{PCH}_3$ ,  $J(\text{PC}) = 50.9$  Hz], 11.65 [d,  $\text{PCH}_3$ ,  $J(\text{PC}) = 40.0$  Hz], 11.78 [dd,  $\text{PCH}_3$ ,  $J(\text{PC}) = 51.0$ ,  $J(\text{PC}) = 16.6$  Hz], 29.51 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 32.55 [dd,  $\text{NCH}_3$ ,  $J(\text{PC}) = 23.5$ ,  $J(\text{PC}) = 10.9$  Hz], 120.60 [q,  $J(\text{FC}) = 320.7$  Hz], 157.70 (nicht aufgelöst, C=O). —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 81.0 MHz):  $\delta = 12.40$  (d,  $\lambda^3\text{P}$ ), 56.25 (d,  $\lambda^4\text{P}$ ),  $^1J(\text{PP}) = 253.5$  Hz.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}$  (342.2) Ber. C 24.57 H 4.42 P 18.10  
Gef. C 24.47 H 4.19 P 18.30

*1,2,2,3,3,4-Hexamethyl-1,4-diaza-2 $\lambda^4$ ,3 $\lambda^4$ -diphosphonia-5-cyclopentanon)-bis(trifluormethansulfonat) (8)*: Eine Suspension von 1.3 g (3.8 mmol) **7** in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde in einem dickwandigen mit Teflon<sup>®</sup>-Hahn versehenen Glasrohr (Volumen etwa 250 ml) mit 0.62 g (3.8 mmol)  $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$  versetzt und im Trockenschrank auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach 3 d bildeten sich farblose Kristalle. Umkristallisation aus 25 ml  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1) bei Raumtemp. ergab weiche farblose Kristalle, die reich an Lösungsmittel waren und nach Entfernen der überstehenden Lösung rasch zerfielen. Trocknen i. Vak. führte zu einem weißen Pulver. Ausb. 0.80 g (42%). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O}) \tilde{\nu} = 1710 \text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400.1 MHz):  $\delta = 2.68$  („d“,  $\text{PCH}_3$ , Abstand 5.8 Hz), 3.12–3.15 (3 Linien). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 100.6 MHz):  $\delta = 11.78$  („t“,  $\text{PCH}_3$ ,  $N = 28.1$  Hz), 30.62 („s“,  $\text{NCH}_3$ ). —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 80 MHz):  $\delta = 60.27$  (s).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_7\text{P}_2\text{S}_2$  (506.3) Ber. C 21.35 H 3.58  
Gef. C 20.99 H 3.72

*Pentacarbonyl[2-(diethylamino)-1,2,3,4-tetramethyl-1,4-diaza-2 $\lambda^3$ -phosphonia-3 $\lambda^3$ -phospha-5-cyclopentanon-P-3]wolfram(0)-trifluormethansulfonat (9)*: Eine Lösung von 2,18 g (6,2 mmol) W(CO)<sub>6</sub> in etwa 200 ml THF wurde entsprechend Lit.<sup>23)</sup> bis zur Abspaltung von einem Mol CO mit einem Original-Hanau-Hg-Hochdruckbrenner bestrahlt. Die entstandene Lösung von W(CO)<sub>5</sub>(THF) in THF wurde auf -30°C gekühlt und mit 2,5 g (6,2 mmol) **3c** versetzt. Nach 1 h wurde die Kühlung beendet, nach 5 h das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Toluol (4:1) kristallisiert. Noch vorhandenes W(CO)<sub>6</sub> wurde bei 40°C/10<sup>-2</sup> Torr absublimiert. Rekristallisation und Trocknen i. Vak. lieferte **9** als weißes Pulver, das spektroskopisch und elementaranalytisch untersucht wurde. Einkristalle von **9** als Toluol-solvat wurden durch Kristallisation wie oben beschrieben und vorsichtiges Trocknen der Kristalle im N<sub>2</sub>-Strom gewonnen. Ausb. 2,8 g (65%), Schmp. 96–103°C (Zers.). – IR (THF):  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} = 2080 \text{ cm}^{-1}$  (m), 1960 (vs), 1735 (s). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400.1 MHz):  $\delta = 1.18$  [t, NCCH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(HH) = 7.14 Hz], 2.23 („dd“, PCH<sub>3</sub>, Abstände 13.6 und 4.0 Hz), 2.49 („dd“, PCH<sub>3</sub>, Abstände 12.4 und 1.5 Hz), 3.00–3.07 (4 Linien, NCH<sub>3</sub>), 3.12 (m, NCH<sub>2</sub>), 3.21 (m, NCH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 100.6 MHz):  $\delta = 6.66$  („dd“, PCH<sub>3</sub>, Abstände 62.9 und 8.0 Hz), 15.44 (s, CCH<sub>3</sub>), 25.35 („t“, PCH<sub>3</sub>,  $N = 10.3$  Hz), 30.16 („s“, NCH<sub>3</sub>), 31.83 („dd“, NCH<sub>3</sub>, Abstände 8.4 und 6.9 Hz), 44.60 („d“, NCH<sub>2</sub>, Abstand 7.0 Hz), 155.75 (nicht aufgelöst, C=O), 195.23 (d, WCO *cis*, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5.5 Hz), 196.63 (d, WCO *trans*, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 31.7 Hz). – <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 81.0 MHz): AB-Spektrum für das PP-System und ABX-Spektrum für das PPW-System:  $\delta = 51.38$  (WPP), 52.26 (PPW), <sup>1</sup>J(PP) = 60.8, <sup>1</sup>J(WP) = 291.8, <sup>2</sup>J(WP) = 2.7 Hz.

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub>P<sub>2</sub>SW (723.2) Ber. C 24.91 H 3.07 N 5.81  
Gef. C 25.8 H 3.4 N 5.4

*Pentacarbonyl(1,2,2,3,4-pentamethyl-1,4-diaza-2 $\lambda^4$ -phosphonia-3 $\lambda^3$ -phospha-5-cyclopentanon-P-3]wolfram(0)trifluormethansulfonat (10)*: Wie für **9** beschrieben wurden 0,21 g (0,60 mmol) W(CO)<sub>6</sub> mit 0,20 g (0,60 mmol) **7** umgesetzt. Nach 1 d wurde analog zu **9** aufgearbeitet und **10** aus CH<sub>3</sub>CN/Toluol (3:1) kristallisiert. Ausb. 0,30 g (75%), Schmp. 174–177°C (Zers.). – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO}) \tilde{\nu} = 2075 \text{ cm}^{-1}$  (m), 1978 (s), 1948 (s), 1730 (s). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400.1 MHz):  $\delta = 2.18$  („dd“, PCH<sub>3</sub>, Abstände 13.6 und 1.3 Hz), 2.20 („d“, PCH<sub>3</sub>, Abstand 13.1 Hz), 2.25 („dd“, PCH<sub>3</sub>, Abstände 13.3 und 4.5 Hz), 2.86 („t“, NCH<sub>3</sub>,  $N = 7.8$  Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 100.6 MHz):  $\delta = 10.36$  („d“, PCH<sub>3</sub>, Abstand 42.4 Hz), 12.33 („dd“, PCH<sub>3</sub>, Abstände 51.6 und 7.3 Hz), 22.49–22.66 (3 Linien, PCH<sub>3</sub>), 30.09 („s“, NCH<sub>3</sub>), 31.55–31.70 (3 Linien, NCH<sub>3</sub>), 195.45 (d, WCO *cis*, <sup>2</sup>J(PC) = 7.0 Hz), 196.94 [d, WCO *trans*, <sup>2</sup>J(PC) = 33.1 Hz]. – <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 81.0 MHz):  $\delta = 53.49$  [d, WPP, <sup>1</sup>J(PP) = 108.9, <sup>1</sup>J(WP) = 293.0 Hz], 59.53 [d, WPP, <sup>1</sup>J(PP) = 108.9 Hz].

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>P<sub>2</sub>SW (667.1) Ber. C 21.64 H 2.27  
Gef. C 20.6 H 2.3

#### Kristallstrukturanalyse von **3b**

*Kristalldaten*: C<sub>9</sub>H<sub>22</sub>ClN<sub>3</sub>OP<sub>2</sub> · 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $M = 328.16$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 1815.8(3)$ ,  $b = 1237.6(3)$ ,  $c = 1732.0(4)$  pm,  $\beta = 118.61(2)^\circ$ ,  $V = 3.417 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $D_x = 1.28 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 71.069 \text{ pm}$ ,  $\mu = 0.6 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1384$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .

*Daten-Sammlung und -Reduktion*: Aus Dichlormethan/Diethylether wurde **3b** in Form farbloser Prismen erhalten und in Glaskapillaren montiert. Mit einem Kristall von ca.  $1.0 \times 0.6 \times 0.5 \text{ mm}$  wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer der Fa. Nicolet 3419 Intensitäten gemessen (monochromatisierte Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung,  $2\Theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ). Die Intensitäten dreier Checkreflexe sanken um ca.

3%; eine entsprechende Korrektur wurde durchgeführt. Gitterkonstanten wurden aus  $2\Theta$ -Werten von 30 Reflexen im Bereich von  $20\text{--}23^\circ$  verfeinert (Winkel auf einem Stoe-Siemens-Diffraktometer gemessen). Die Mittelung äquivalenter Reflexe ergab 3016 unabhängige, 2452 beobachtete Reflexe [ $>4\sigma(F)$ ;  $R_{\text{int}} = 0.015$ ].

*Struktur-Lösung und -Verfeinerung*: Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop auf  $R = 0.048$ ,  $R_w = 0.052$  verfeinert. Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert und mit einem Riding-Modell verfeinert. Ein Lösungsmittelmolekül (Dichlormethan mit C auf der zweizähligen Achse 0.5,  $y$ , 0.75) konnte ohne Probleme verfeinert werden. Es wurde das Gewichtsschema  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002 F^2$  verwendet. 159 Parameter, max.  $\Delta/\sigma = 0.05$ ; max.  $\Delta\rho = 0.45 \times 10^{-6} e \text{ pm}^{-3}$  in der Nähe des Chloratoms des Lösungsmittels;  $S = 2.9$ . Die Atomkoordinaten sind in Tab. 1, die Bindungslängen und -winkel in Tab. 2 zusammengestellt.

#### Kristallstrukturanalyse von **9**

*Kristalldaten*: C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub>P<sub>2</sub>SW · 0.5 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>,  $M = 769.3$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 2695.1(7)$ ,  $b = 1169.3(3)$ ,  $c = 1845.9(4)$  pm,  $\beta = 101.65(2)^\circ$ ,  $V = 5.697 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $D_x = 1.79 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 71.069 \text{ pm}$ ,  $\mu = 4.4 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 3016$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .

*Daten-Sammlung und -Reduktion*: Aus Dichlormethan/Toluol wurden farblose Tafeln von **9** gewonnen und in Glaskapillaren montiert. Mit einem Kristall von ca.  $0.4 \times 0.35 \times 0.1 \text{ mm}$  wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer der Fa. Stoe-Siemens 5360 Intensitäten gemessen (monochromatisierte Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Profile-Fitting-Modus<sup>24)</sup>,  $2\Theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ). Die Intensitäten dreier Checkreflexe sanken um ca. 20% während der Datensammlung; eine entsprechende Korrektur wurde durchgeführt, wie auch eine auf  $\psi$ -Scans beruhende Absorptionskorrektur (Durchlässigkeitsfaktoren 0.45–0.99). Gitterkonstanten wurden aus  $2\Theta$ -Werten von 60 Reflexen im Bereich  $20\text{--}23^\circ$  verfeinert. Nach Mittelung äquivalenter Reflexe verblieben 4993 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.027$ ), von denen 3228 mit  $F > 4\sigma(F)$  für alle Berechnungen verwendet wurden (Programmsystem SHELX-76, von Prof. G. M. Sheldrick modifiziert).

*Struktur-Lösung und -Verfeinerung*: Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und anisotrop auf  $R = 0.061$ ,  $R_w = 0.056$  verfeinert. Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert und mit einem Riding-Modell verfeinert. Ein um eine zweizählige Achse ungeordnetes Lösungsmittelmolekül wurde isotrop als starres, idealisiertes Sechseck mit halber Besetzung verfeinert; die Methylgruppe konnte nicht gefunden werden. Es wurde das Gewichtsschema  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00065 F^2$  verwendet. 319 Parameter; max.  $\Delta/\sigma = 0.07$  für das Toluolmolekül, sonst 0.01; max.  $\Delta\rho = 2 \times 10^{-6} e \text{ pm}^{-3}$  in der Nähe des W-Atoms;  $S = 1.4$ . Atomkoordinaten sind in Tab. 4, Bindungslängen und -winkel in Tab. 5 zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, deponiert worden und können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54045 und des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

#### CAS-Registry-Nummern

**3b**: 122593-43-5 / **3b** · 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 122593-44-6 / **3c**: 122593-42-4 / **4**: 122593-46-8 / **5**: 80797-48-4 / **6**: 79184-59-1 / **7**: 122593-48-0 / **8**: 122593-50-4 / **9**: 122593-52-6 / **9** · 0.5 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>: 122593-53-7 / **10**: 122593-55-9 / Et<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>: 996-50-9 / W(CO)<sub>5</sub>THF: 36477-75-5

- <sup>1)</sup> W. S. Sheldrick, S. Pohl, H. Zamankhan, M. Banek, D. Amirzadeh-Asl, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2132.
- <sup>2)</sup> H. W. Roesky, H. Djarrah, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 844.
- <sup>3)</sup> G. Bettermann, D. Schomburg, R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, Manuskript in Vorbereitung.
- <sup>4)</sup> D. Schomburg, G. Bettermann, L. Ernst, R. Schmutzler, *Angew. Chem.* **97** (1985) 971.
- <sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> N. G. Feshchenko, T. I. Alekseeva, A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.* **38** (1968) 545. — <sup>5b)</sup> Yu. P. Makovetskii, N. G. Feshchenko, V. V. Malovik, V. Ya. Semenii, I. E. Boldeskul, V. A. Bondar', N. P. Chernukho, *Zh. Obshch. Khim.* **50** (1980) 2436. — <sup>5c)</sup> Yu. P. Makovetskii, V. E. Lidkovskii, I. E. Boldeskul, N. G. Feshchenko, N. N. Kalibabchuk, *Zh. Obshch. Khim.* **52** (1982) 2235.
- <sup>6)</sup> N. Weferling, R. Schmutzler, W. S. Sheldrick, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 167.
- <sup>7)</sup> N. Weferling, R. Schmutzler, *Am. Chem. Soc. Symposium Series*, No. 171 (Phosphorus Chemistry) (L. D. Quin, J. Verkade, Eds.), S. 425, Washington 1981.
- <sup>8)</sup> H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Ber.* **94** (1961) 1505.
- <sup>9)</sup> W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **330** (1964) 141.
- <sup>10)</sup> R. Schmutzler, O. Stelzer, N. Weferling, *Chem. Ber.* **121** (1988) 391.
- <sup>11)</sup> D. Schomburg, *Habilitationschrift*, Techn. Univ. Braunschweig, 1985.
- <sup>12)</sup> E. O. Fischer, L. Knaus, R. L. Keiter, J. G. Verkade, *J. Organomet. Chem.* **37** (1972) C7.
- <sup>13)</sup> F. A. Cotton, D. J. Darensbourg, B. W. S. Kolthammer, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 4440.
- <sup>14)</sup> J. Pickardt, L. Rösch, H. Schumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **426** (1976) 66.
- <sup>15)</sup> K.-F. Tebbe, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **40** (1984) 1552.
- <sup>16)</sup> M. M. Turnbull, E. H. Wong, E. J. Gabe, F. L. Lee, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 3189.
- <sup>17)</sup> D. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* **48** (1982) 323.
- <sup>18)</sup> A. Bax, *J. Magn. Reson.* **53** (1983) 517.
- <sup>19)</sup> V. Rutar, *J. Magn. Reson.* **58** (1984) 306.
- <sup>20)</sup> A. A. Maudsley, L. Müller, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **28** (1977) 463.
- <sup>21)</sup> G. Bodenhausen, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **28** (1977) 471.
- <sup>22)</sup> N. Weferling, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, 1981.
- <sup>23)</sup> W. Strohmeier, F. J. Müller, *Chem. Ber.* **102** (1969) 3608.
- <sup>24)</sup> W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **37** (1981) 22.

[191/89]



# Katalysierte Dimerisierung von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-4-cyclohexen

Gerhard E. Herberich<sup>\*a</sup>, Martin Hostalek<sup>a</sup>, Norbert Klaff<sup>a</sup> und Eleonore Raabe<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen<sup>a</sup>,  
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>b</sup>,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

Eingegangen am 26. Juni 1989

**Key Words:** Diboration / Cage compound

## Catalyzed Dimerisation of 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-4-cyclohexene

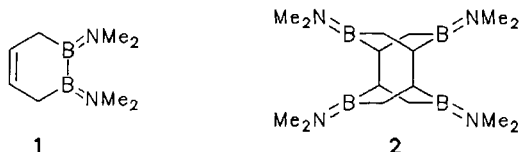
1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-4-cyclohexene (**1**) dimerizes under the catalytic action of  $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$  to form the cage compound 3,7,9,11-tetrakis(dimethylamino)-3,7,9,11-tetraboratricy-

clo[4.2.2.2<sup>2,5</sup>]dodecane (**2**). The crystals of **2** are triclinic, and the molecule exhibits crystallographic centrosymmetry.

Der ungesättigte  $\text{C}_4\text{B}_2$ -Ring 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-4-cyclohexen (**1**) ist die Schlüsselverbindung für den bisher einzigen Zugang zur Chemie der 1,2-Diborabenzol-Derivate<sup>1,2</sup>. **1** kann aus dem Diboran(4)-Derivat  $[\text{BCl}(\text{NMe}_2)]_2$ <sup>3</sup> und  $\text{MgC}_4\text{H}_6(\text{THF})_2$ <sup>4</sup> dargestellt werden<sup>1</sup>. Im Prinzip bieten sich zwei Möglichkeiten, ausgehend von **1** Übergangsmetall-Komplexe zu synthetisieren:

1. Durch doppelte Metallierung und Komplexierung des gebildeten Diboratabenzol-Derivats, wie bereits realisiert<sup>1,2</sup>.

2. Durch dehydrierende Komplexierung analog zu bekannten Reaktionen von Dihydro-1*H*-borolen, die mit Carbonylmetallen<sup>5,6</sup>, mit wasserstoffübertragenden Edelmetallverbindungen<sup>6</sup> und mit Nickelocen<sup>7</sup> in (Borol)metall-Komplexe übergeführt werden. Alle Versuche, **1** in dieser Weise umzusetzen, scheiterten<sup>8</sup>; häufig wurde bei diesen Versuchen die Bildung einer ausgezeichnet kristallisierenden, farblosen Substanz **2** beobachtet, die sich dann als Dimer von **1** erwies.

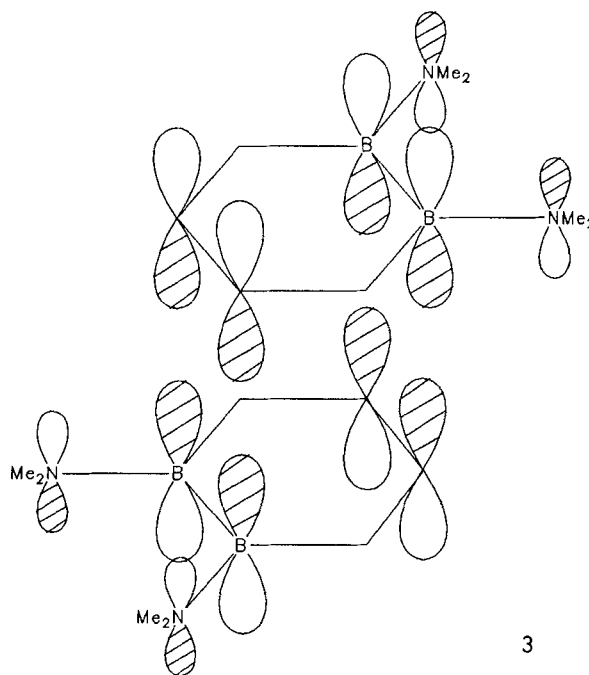


Die Dimerisierung von **1** gelingt am besten mit Hilfe von  $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$ ; in nahezu quantitativer Ausbeute kristallisiert das Dimer **2** bei Raumtemperatur aus der Reaktionslösung.

Die Bildung von **2** kann als Olefin-Diborierung interpretiert werden. Diborierungen von Olefinen und Acetylenen sind mit  $\text{B}_2\text{F}_4$  und  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  seit langem bekannt<sup>9</sup> und vereinzelt auch mit anderen Diboran(4)-Verbindungen wie  $(t\text{BuBCl})_2$  möglich<sup>10</sup>.

Die Dimerisierung von **1** erfolgt stereospezifisch. Es liegt daher nahe, einen Synchronmechanismus anzunehmen, bei dem sich die beiden Reaktandenmoleküle in einer zentro-

symmetrischen Anordnung **3** gegenseitig annähern. Das besetzte  $\pi$ -Orbital der  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung fungiert dabei als Donatororbital, das tiefste leere  $\pi^*$ -Orbital des  $\text{B}_2\text{N}_2$ -Heterodiens als Acceptor-Orbital. Diese Anordnung hat die für eine optimale HOMO/LUMO-Wechselwirkung geeignete Symmetrie.



Die Struktur des Dimers wurde von uns röntgenographisch bestimmt (Abb. 1, Tab. 1 und 2). Die Substanz kristallisiert in der triklinen zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$ ; das Molekül von **2** besitzt kristallographische Spiegelsymmetrie.

Das Molekül besteht aus zwei Diboracyclohexan-Einheiten mit Wannenkongformation. Diese sind über die Wan-

nenspitzen miteinander verbunden. Die verknüpfenden C—C-Bindungen sind mit 158.9(2) pm deutlich gedehnt. Bei ähnlichen Strukturen sind lange C—C-Bindungen geläufig; z. B. findet man in 9,9',10,10'-Dianthracen für die Bindung C(9)—C(9') 161 pm<sup>11</sup>. Die Winkelsummen am Bor (359.9°) und Stickstoff (360.0°) sind erwartungsgemäß von 360.0° nicht signifikant verschieden, wie für Aminoborane zu erwarten.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sind sehr einfach, entsprechend einer effektiven C<sub>2h</sub>-Molekülsymmetrie. Die in-

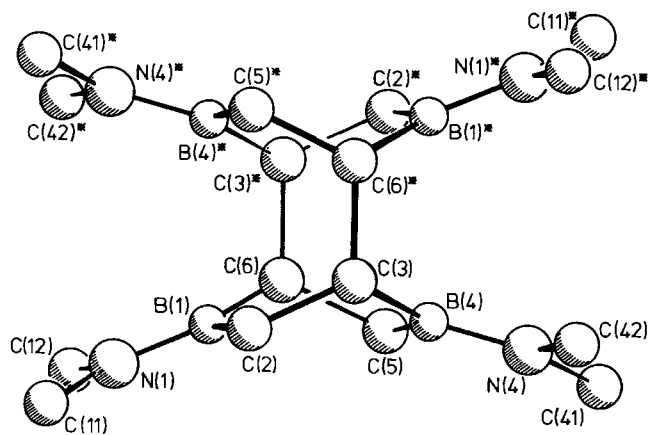


Abb. 1. Molekülstruktur von 2 mit Atomnumerierung

Tab. 1. Atomkoordinaten und Temperaturkoeffizienten von 2. Die Temperaturfaktoren sind in der Form ihrer isotropen Äquivalente angegeben [10<sup>4</sup> pm<sup>2</sup>]

Atom	x	y	z	B <sub>eq</sub>
B(1)	-0.0557(3)	0.8310(3)	1.2197(3)	3.22(6)
C(2)	0.1533(3)	0.8604(3)	1.2017(2)	3.66(5)
C(3)	0.2340(2)	0.9268(2)	1.0357(2)	2.87(4)
B(4)	0.2069(3)	0.7995(3)	0.9578(2)	2.81(5)
C(5)	0.0094(3)	0.7471(2)	0.9905(2)	3.63(5)
C(6)	-0.1464(2)	0.8581(2)	1.0691(2)	2.94(4)
N(1)	-0.1451(2)	0.7760(2)	1.3640(2)	4.08(5)
C(11)	-0.0608(4)	0.7540(4)	1.5028(3)	6.01(8)
C(12)	-0.3298(3)	0.7329(4)	1.3965(3)	5.81(8)
N(4)	0.3497(2)	0.7320(2)	0.8664(2)	3.28(4)
C(41)	0.3272(3)	0.6164(3)	0.7916(3)	4.81(6)
C(42)	0.5348(3)	0.7708(3)	0.8279(3)	4.62(6)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von 2

B(1)—C(2)	159.1(3)	N(1)—B(1)	139.8(2)
C(2)—C(3)	154.7(2)	N(1)—C(11)	146.5(3)
C(3)—B(4)	158.4(2)	N(1)—C(12)	145.7(3)
B(4)—C(5)	158.1(3)	N(4)—B(4)	140.1(2)
C(5)—C(6)	154.6(2)	N(4)—C(41)	146.3(2)
C(6)—B(1)	157.7(3)	N(4)—C(42)	144.5(2)
C(6)—C(3)	158.9(2)		
B(1)—C(2)—C(3)	115.3(2)	B(1)—N(1)—C(11)	123.1(2)
C(2)—C(3)—B(4)	108.9(1)	B(1)—N(1)—C(12)	125.2(2)
C(2)—C(3)—C(6)	115.2(1)	C(11)—N(1)—C(12)	111.7(2)
B(4)—C(3)—C(6)	110.5(1)	N(1)—B(1)—C(2)	120.2(2)
C(3)—B(4)—C(5)	116.7(2)	N(1)—B(1)—C(6)	123.6(2)
B(4)—C(5)—C(6)	114.5(1)	B(4)—N(4)—C(41)	123.8(2)
C(5)—C(6)—B(1)	107.2(2)	B(4)—N(4)—C(42)	125.6(2)
C(5)—C(6)—C(3)	115.1(2)	C(41)—N(4)—C(42)	110.6(2)
B(1)—C(6)—C(3)	111.7(1)	N(4)—B(4)—C(3)	122.7(2)
C(6)—B(1)—C(2)	116.1(2)	N(4)—B(4)—C(5)	120.5(2)

terne Rotation der Dimethylamino-Gruppen ist bei 60°C bezüglich der NMR-Zeitskala langsam, so daß zwei chemisch verschiedene Methyl-Gruppen vorliegen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für großzügige Förderung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Stickstoff als Schutzgas mit absoluten, Sauerstoff-freien Lösungsmitteln durchgeführt. — NMR-Spektren: WP-80 PFT (<sup>1</sup>H, 80 MHz), Bruker; WH-270 PFT (<sup>13</sup>C, 67.88 MHz), Bruker; NM-PS-100 (<sup>11</sup>B, 32.08 MHz), Jeol. — Massenspektren: Varian MAT CH-5-DF.

*3,7,9,11-Tetrakis(dimethylamino)-3,7,9,11-tetraboratricyclo-[4.2.2.2<sup>2,3</sup>]dodecan (2)*: Zu 0.34 g (2.1 mmol) 1 in 12 ml Diethylether gibt man bei -70°C 0.10 ml (0.9 mmol) Et<sub>2</sub>O—BF<sub>3</sub>. Man hält 2 h bei Raumtemp. und isoliert durch Filtration 0.31 g (0.95 mmol; 91%) farblose Kristalle von 2; Schmp. 211°C, wenig luft- und wasserempfindlich, mäßig löslich in heißem Chloroform und Benzol, schlecht löslich in Pentan und Diethylether. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 333 K, int. TMS): δ = 2.74 (s, 4 Me), 2.65 (s, 4 Me), 1.79 (m br, 4 CH), 1.26 (dm, 4H<sub>A</sub> von CH<sub>2</sub>), 0.40 (dm, 4H<sub>B</sub> von CH<sub>2</sub>), <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 17.0 Hz. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 333 K, int. TMS): δ = 39.4 (qm, 133 Hz, 4 Me), 38.7 (qm, 133, 4 Hz, 4 Me), 23.0 (d br, 119 Hz, 4 CH), 16.8 (t br, 114 Hz, 4 CH<sub>2</sub>). — <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ext. Et<sub>2</sub>O—BF<sub>3</sub>): δ = 48 (Halbwertsbreite 380 Hz, 12 ppm). — MS (70 eV): m/z (I<sub>rel</sub>) = 328 (40; M<sup>+</sup>), 313 (8; — Me), 283 (15; — 3 Me), 268 (8; — 4 Me), 244 (100; — BN<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>).

C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>B<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (327.7) Ber. C 58.63 H 11.07  
Gef. C 58.49 H 10.92

*Röntgenstrukturanalyse*: C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>B<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (2), Molmasse 327.7 g mol<sup>-1</sup>, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$  (Nr. 2), a = 730.0(1), b = 819.3(2), c = 960.4(1) pm, α = 65.17(1)°, β = 81.99(1)°, γ = 72.10(1)°, V = 0.4960 nm<sup>3</sup>, Z = 1, d<sub>x</sub> = 1.09 g cm<sup>-3</sup>, μ = 0.445 cm<sup>-1</sup>. Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Ag-K<sub>α</sub>-Strahlung (λ = 56.657 pm), Graphitmonochromator, Messung bei Raumtemperatur im ω-2θ-Modus (0.1 < 2θ < 52°). Der Abfall der Intensität bei den Kontrollreflexen, insgesamt 8.8%, wurde mit Hilfe der Routine DECAY<sup>12</sup> des SDP-Programmsystems<sup>12</sup> korrigiert. Gemessen wurden 4217 unabhängige Reflexe, davon bei der Verfeinerung 1160 mit I ≥ 3σ(I) verwendet. Eine empirische Absorptionskorrektur (Routine DIFABS<sup>12,13</sup>) wurde durchgeführt. Die Strukturlösung gelang durch direkte Methoden<sup>14</sup> (Programm SHELX-84<sup>15</sup>); alle Wasserstoff-Atome außer H(11C) wurden durch Differenz-Fourier-Synthese gefunden. Bei der abschließenden Verfeinerung (Programmsystem SDP<sup>12</sup>) wurden die Nichtwasserstoffatome anisotrop, die Wasserstoffatome mit Lageparametern und isotropen Temperaturfaktoren verfeinert: R = 0.042, R<sub>w</sub> = 0.052<sup>16</sup>, ESD = 1.724, mit 181 Parametern; die maximale Restelektronendichte betrug 0.145 · 10<sup>-6</sup> e pm<sup>-3</sup>. Dabei wurden C—H-Abstände von 91–115 pm gefunden; dieser Wertebereich ist für eine Raumtemperaturmessung akzeptabel. Eine alternative Verfeinerung mit idealisierten Wasserstofflagen ergab keine signifikanten Unterschiede in den Strukturparametern des Moleküls. — Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54015, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 122567-06-0 / 2: 102745-15-3

- <sup>1)</sup> G. E. Herberich, B. Heßner, M. Hostalek, *Angew. Chem.* **98** (1986) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 642.
- <sup>2)</sup> G. E. Herberich, B. Heßner, M. Hostalek, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 473.
- <sup>3)</sup> H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1** (1964) 401.
- <sup>4)</sup> K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* **113** (1976) 201.
- <sup>5)</sup> G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, D. P. J. Köffer, M. Negele, R. Saive, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) 153.
- <sup>6)</sup> G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* **319** (1987) 311.
- <sup>7)</sup> G. E. Herberich, I. Hausmann, B. Heßner, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* **362** (1989) 259.
- <sup>8)</sup> M. Hostalek, *Dissertation*, Techn. Hochschule Aachen, 1986.
- <sup>9)</sup> T. D. Coyle, J. J. Ritter, *Adv. Organomet. Chem.* **10** (1972) 237.
- <sup>10)</sup> H. Klusik, C. Poes, A. Berndt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1042.
- <sup>11)</sup> B. K. Seliger, M. Sterns, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 978.
- <sup>12)</sup> B. A. Frenz, Enraf-Nonius, Delft/Niederlande.
- <sup>13)</sup> N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.
- <sup>14)</sup> G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **27** (1971) 368.
- <sup>15)</sup> G. Sheldrick, *A Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge University, Cambridge 1976; Weiterentwicklung Universität Göttingen.
- <sup>16)</sup>  $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ ;  $R_w = \frac{[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}}$ ;  $w^{-1} = \sigma^2(I) / 4 F_o^2 + 0.0004 F_o^2$ .

[194/89]

# Neue bororganische Ringe mit benachbarten Bor-Atomen Katalysierte 1,2-Diborierung von Alkinen

Gerhard E. Herberich\*, Christian Ganter und Lars Wesemann

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,  
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 16. Juni 1989

**Key Words:** 1,2-Diboracycloalkanes, 1,2-diamino derivatives / 1,2-Diboration / 1,4-Diboracycloalkenes, 1,4-diamino derivatives

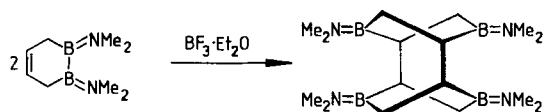
## New Organoboron Rings with Neighboring Boron Atoms. Catalyzed 1,2-Diboration of Alkynes

The new 1,2-diamino-1,2-diboracycloalkanes  $(\text{CH}_2)_n(\text{BNEt}_2)_2$  **3** ( $n = 3$ ) and **4** ( $n = 4$ ) are prepared from the corresponding 1, $\omega$ -bis(dichloroboryl)alkanes in a two-step synthesis. The ring compounds **3** and **4** react with alkynes under the catalytic

action of  $\text{Et}_2\text{O} - \text{BF}_3$  to produce the new 1,4-dibora-2-cycloalkenes  $(\text{CH}_2)_n(\text{BNEt}_2)_2(\text{CR}=\text{CR}')$  **5** ( $n = 3, 4$  and  $\text{R}, \text{R}' = \text{e.g. H, Me, Et}$ ).

Tetrafluordiboran(4)  $\text{B}_2\text{F}_4$ , Tetrachlordiboran(4)  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  und 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichlordiboran(4) reagieren glatt mit Alkinen unter *syn*-Addition zu 1,2-diborierten (*Z*)-Olefinen<sup>1-3</sup>. Additionen der besonders gut zugänglichen und beständigen Dialkylamino-Derivate von Diboran(4) an Acetylene sind dagegen nicht bekannt.

Kürzlich wurde in unserem Arbeitskreis eine Dimerisierung des 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-4-cyclohexens gefunden, die bemerkenswerter Weise durch  $\text{Et}_2\text{O} - \text{BF}_3$  induziert wird<sup>4</sup>:

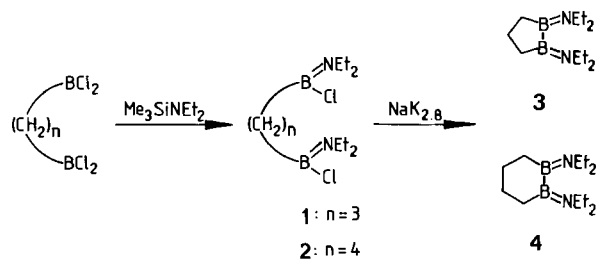


Diese Beobachtung veranlaßte uns, die Reaktion zwischen Alkinen und durch Aminogruppen stabilisierten Diboran(4)-Verbindungen unter  $\text{Et}_2\text{O} - \text{BF}_3$ -Katalyse zu untersuchen. Wir berichten nun über erste 1,2-Diborierungen von Alkinen. Dabei standen Diboraheterocyclen im Mittelpunkt des Interesses.

## Ergebnisse

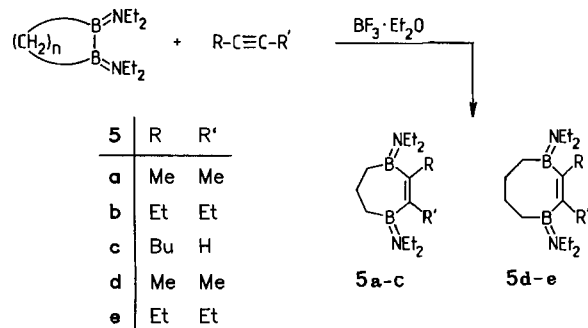
### Ringsynthesen

Als Diboran(4)-Derivate haben wir zunächst zwei neue, gesättigte Ringe mit benachbarten Bor-Atomen synthetisiert. Ausgehend von 1, $\omega$ -Bis(dichloroboryl)alkanen  $(\text{CH}_2)_n - \text{BCl}_2$  ( $n = 3^5, 4^6$ ) erhält man über die Aminochlorborane<sup>7</sup> **1** und **2** die Diboracycloalkane **3** und **4**. Dabei bedient man sich der bewährten reduktiven Kopplung zweier B-Cl-Bindungen mit K/Na-Legierung<sup>8</sup>.



### Katalytische 1,2-Diborierungen

Die neuen Diboracycloalkane **3** und **4** reagieren mit Acetylenen in Gegenwart von  $\text{Et}_2\text{O} - \text{BF}_3$  als Katalysator unter Ringerweiterung zu den 1,2-diborierten Olefinen **5a-e**.



Durch diese katalysierte Diborierung sind erstmals 1,4-Dibora-2-cyclohepten- und 1,4-Dibora-2-cycloocten-Ringsysteme zugänglich geworden. In laufenden Untersuchungen ermitteln wir den Anwendungsbereich der Methode. In einem NMR-Experiment konnte auch 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dimethyldiboran(4) mit 3-Hexin unter  $\text{Et}_2\text{O} - \text{BF}_3$ -Katalyse zum 1,2-diborierten (*Z*)-Olefin umgesetzt werden.

**Spektren und Konstitution**

Die neuen Verbindungen wurden als farblose, spektroskopisch reine Flüssigkeiten erhalten. Ihre Konstitution folgt aus ihren spektroskopischen Daten. Im Gegensatz zu den Diboran(4)-Derivaten **3** und **4** zeigen die Diborierungspro-

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **1–5**

	BCH <sub>2</sub>	BCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H-NMR <sup>a)</sup>		R,R'	<sup>11</sup> B-NMR <sup>b)</sup>
			NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		
<b>1</b>	°)	1.4–1.6	3.22 3.11	1.07 1.06		40
<b>2</b>	°)	1.42	3.14 3.24	1.08 1.09		40
<b>3</b>	0.93	1.59	3.14 3.24	1.07 1.11		53
<b>4</b>	°)	1.53	3.12	1.03 1.05		52
<b>5a</b>	0.73	1.41	2.94 2.97	0.98 1.00	1.68	45
<b>5b</b>	0.73	1.52	2.96 2.99	0.98 0.99	2.20 0.92	47
<b>5c<sup>d)</sup></b>	0.75 0.86	1.54	2.93 2.97 3.03	0.98 0.99 1.00	2.24 1.34 0.89	48
<b>5d</b>	°)	1.57	3.00 3.02	1.01	1.61	45
<b>5e</b>	°)	1.57	3.04	1.03 1.00	2.18 0.91	45

<sup>a)</sup> δ-Werte, gegen int. TMS, 80 MHz, CDCl<sub>3</sub>. — <sup>b)</sup> δ-Werte, gegen ext. Et<sub>2</sub>O–BF<sub>3</sub>, 32 MHz CDCl<sub>3</sub>. — <sup>c)</sup> Signal verdeckt durch NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Signal. — <sup>d)</sup> δ-Werte, gegen int. TMS, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>.

Tab. 2. <sup>13</sup>C-NMR-Daten von **1–5**

	BCH <sub>2</sub>	BCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	<sup>13</sup> C-NMR <sup>a)</sup>		R–C=C–R'	R,R'
			NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		
<b>1</b>	22.5	22.5	42.7	15.7		
<b>2</b>	19.5	28.6	42.8	15.7 15.0		
<b>3</b>	23.1	22.6	47.5 43.1	15.8		
<b>4</b>	24.1	29.1	40.9 48.4	16.0 16.6		
<b>5a</b>	19.6	21.7	40.3 43.2	15.6 15.9	142.8	16.3
<b>5b</b>	20.8	21.7	40.0 42.9	15.4	146.6	15.2 23.7
<b>5c</b>	19.3 20.4	21.5	40.7 41.3 42.7 43.3	15.4 15.7 15.9	162.7 129.2(d)	42.0 32.4 14.4
<b>5d</b>	18.9	27.0	39.8 42.5	15.3 15.4	140.0	16.0
<b>5e</b>	20.6	27.1	39.3 42.3	14.9 15.0	145.3	22.9 14.4

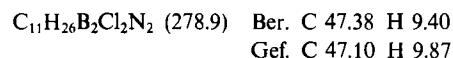
<sup>a)</sup> δ-Werte, gegen int. TMS, 67.88 MHz, CDCl<sub>3</sub>, –60°C.

dukte **5** <sup>11</sup>B-NMR-Signale (Tab. 1), die wegen der benachbarten C=C-Doppelbindung um ca. 6 ppm hochfeldverschoben sind<sup>9)</sup>. Charakteristisch für **5** sind die quadrupolverbreiterten <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen der dem B-Atom benachbarten sp<sup>2</sup>-C-Atome (Tab. 2). Das Auftreten nur eines solchen <sup>13</sup>C-NMR-Signals im olefinischen Bereich für die Verbindungen **5a, b, d, e** beweist die 1,2-Diborierung. Im Fall von **5c** folgt die 1,2-Addition aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur: Die Resonanzen für die sp<sup>2</sup>-C-Atome sind durch die direkte Nachbarschaft zum Bor-Atom beide stark quadrupolverbreitert. Im Falle einer 1,1-Addition unter Verschiebung des 1-H-Atoms wäre hingegen ein verbreitertes und ein scharfes Signal für die beiden olefinischen C-Atome zu erwarten.

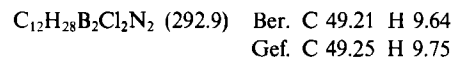
**Experimenteller Teil**

Alle Versuche wurden unter Stickstoff als Schutzgas mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. — NMR-Spektren: WP-80 PFT (<sup>1</sup>H, 80 MHz), Bruker; WH-270 PFT (<sup>13</sup>C, 67.88 MHz), Bruker; VXR300 (<sup>1</sup>H, 300 MHz), Varian; JNM-PS 100 (<sup>11</sup>B, 32 MHz), Jeol. — Massenspektren: Varian MAT CH-5-DF. — Die neuen Verbindungen sind zum Teil auch elementaranalytisch charakterisiert: Mikroanalytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie.

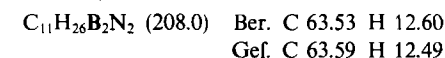
**1,3-Bis[chlor(diethylamino)boryl]propan (1):** Zu 32.0 g (156 mmol) 1,3-Bis(dichlorboryl)propan<sup>9)</sup> in Hexan gibt man bei –20°C 45.3 g (312 mmol) Diethyl(trimethylsilyl)amin, läßt auf Raumtemp. erwärmen, entfernt das Hexan i. Vak. und destilliert i. Vak. Ausb. 34.7 g (124 mmol; 80%) **1**, Sdp. 86°C/10<sup>–6</sup> bar. — MS: *m/z* (*I*<sub>rel</sub> %) = 278 (83; M<sup>+</sup>).



**1,4-Bis[chlor(diethylamino)boryl]butan (2):** Darstellung analog zu **1** aus 14.7 g (67 mmol) 1,4-Bis(dichlorboryl)butan<sup>6)</sup> und 19.4 g (134 mmol) Diethyl(trimethylsilyl)amin. Ausb. 17.3 g (59 mmol; 88%) **2**, Sdp. 100°C/10<sup>–6</sup> bar. — MS: *m/z* (*I*<sub>rel</sub> %) = 292 (35; M<sup>+</sup>).

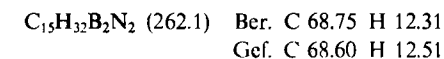


**1,2-Bis(diethylamino)-1,2-diboracyclopentan (3):** Eine Lösung von 21.0 g (75 mmol) **1** in Hexan wird bei –30°C mit 13.5 g (100 mmol) NaK<sub>2,8</sub> versetzt und 9 d gerührt. Man läßt auftauen, filtriert vom KCl ab, entfernt das Hexan i. Vak. und destilliert i. Vak. Ausb. 12.6 g (61 mmol; 80%) **3**, Sdp. 40°C/10<sup>–6</sup> bar. — MS: *m/z* (*I*<sub>rel</sub> %) = 208 (63; M<sup>+</sup>).



**1,2-Bis(diethylamino)-1,2-diboracyclohexan (4):** Darstellung analog zu **3** aus 10.3 g (35.2 mmol) **2** und 6.1 g (45 mmol) NaK<sub>2,8</sub>. Ausb. 4.7 g (21.2 mmol; 60%) **4**, Sdp. 51°C/10<sup>–6</sup> bar. — MS: *m/z* (*I*<sub>rel</sub> %) = 222 (89; M<sup>+</sup>).

**1,4-Bis(diethylamino)-2,3-dimethyl-1,4-dibora-2-cyclohepten (5a):** Eine Lösung von 2.0 g (9.6 mmol) **3** in Hexan wird bei –78°C mit 0.60 g (11 mmol) 2-Butin und einem Tropfen Et<sub>2</sub>O–BF<sub>3</sub> versetzt. Man läßt auftauen und rührt bei Raumtemp. 2.5 h. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und das Produkt i. Vak. destilliert. Ausb. 2.4 g (9.2 mmol; 95%) **5a**, Sdp. 75°C/10<sup>–6</sup> bar. — MS: *m/z* (*I*<sub>rel</sub> %) = 262 (100; M<sup>+</sup>).



## Neue bororganische Ringe mit benachbarten Bor-Atomen

*1,4-Bis(diethylamino)-2,3-diethyl-1,4-dibora-2-cyclohepten (5b)*: Darstellung analog zu **5a** aus 2.2 g (11 mmol) **3** und 1.0 g (12 mmol) 3-Hexin, Reaktionszeit 2 d. Ausb. 2.3 g (7.9 mmol; 75%) **5b**, Sdp. 64°C/10<sup>-6</sup> bar. — MS: *m/z* (*I*<sub>rel</sub> %) = 290 (67; M<sup>+</sup>).

C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (290.1) Ber. C 70.38 H 12.51  
Gef. C 69.64 H 12.40

*2-Butyl-1,4-bis(diethylamino)-1,4-dibora-2-cyclohepten (5c)*: Darstellung analog zu **5a** aus 2.0 g (9.6 mmol) **3** und 1.0 g (12 mmol) 1-Hexin, Reaktionszeit 6 d. Ausb. 2.2 g (7.6 mmol; 79%) **5c**, Sdp. 71°C/10<sup>-6</sup> bar. — MS: *m/z* (*I*<sub>rel</sub> %) = 290 (100; M<sup>+</sup>).

*1,4-Bis(diethylamino)-2,3-dimethyl-1,4-dibora-2-cycloocten (5d)*: Darstellung analog zu **5a** aus 1.0 g (4.5 mmol) **4** und 0.30 g (5.6 mmol) 2-Butin, Reaktionszeit 7 d. Ausb. 1.0 g (3.6 mmol; 80%) **5d**, Sdp. 80°C/10<sup>-6</sup> bar. — MS: *m/z* (*I*<sub>rel</sub> %) = 276 (71; M<sup>+</sup>).

*1,4-Bis(diethylamino)-2,3-diethyl-1,4-dibora-2-cycloocten (5e)*: Darstellung analog zu **5a** aus 1.5 g (6.8 mmol) **4** und 0.80 g (9.7 mmol) 3-Hexin, Reaktionszeit 7 d. Ausb. 1.7 g (5.6 mmol; 83%) **5e**, Sdp. 92°C/10<sup>-6</sup> bar. — MS: *m/z* (*I*<sub>rel</sub> %) = 304 (55; M<sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (304.1) Ber. C 71.09 H 12.59  
Gef. C 69.57 H 12.70

## CAS-Registry-Nummern

1: 122567-07-1 / 2: 122567-08-2 / 3: 122567-09-3 / 4: 122567-10-6 /  
**5a**: 122567-11-7 / **5b**: 122567-12-8 / **5c**: 122567-13-9 / **5d**: 122567-

14-0 / **5e**: 122567-15-1 / (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(BCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: 89033-11-4 / (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(BCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>:  
1002-29-5 / Me<sub>2</sub>SiNEt<sub>2</sub>: 996-50-9 / MeC≡CMe: 503-17-3 /  
EtC≡CEt: 928-49-4 / BuC≡CH: 693-02-7

- <sup>1)</sup> T. D. Coyle, J. J. Ritter, *Adv. Organomet. Chem.* **10** (1972) 237.
- <sup>2)</sup> R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 4216; M. Zeldin, A. R. Gatti, T. Wartik, *ibid.* **89** (1967) 4217; W. Haubold, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406** (1974) 171; W. Haubold, A. Gemmler, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3352; M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* **96** (1984) 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1988) 371.
- <sup>3)</sup> H. Klusik, C. Pues, A. Berndt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1042.
- <sup>4)</sup> G. E. Herberich, M. Hostalek, N. Klaff, E. Raabe, *Chem. Ber.* **123** (1990) 45, voranstehend.
- <sup>5)</sup> L. I. Zakharkin, A. I. Kovredov, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1962**, 1564 [*Chem. Abstr.* **58** (1963) 9107].
- <sup>6)</sup> L. I. Zakharkin, A. I. Kovredov, *Zh. Obshch. Khim.* **32** (1962) 1421 [*Chem. Abstr.* **58** (1962) 4589].
- <sup>7)</sup> Vgl. hierzu H. Nöth, *Z. Naturforsch., Teil B*, **16** (1961) 618.
- <sup>8)</sup> H. Nöth, W. Meister, *Chem. Ber.* **94** (1961) 509.
- <sup>9)</sup> Vgl. H. Nöth, B. Wrackmeyer in *NMR, Basic Principles and Progress* (P. Diehl, E. Fluck, R. Koesfeld, Hrsg.), Bd. 14, Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg 1978; B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectr.* **20** (1988) 61.

[187/89]

# Über die Reaktion von Amino-imino-boranen mit Dioxaphospholanen, Dioxarsolanen und Dioxastibolanen

Andreas Brandl und Heinrich Nöth\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 7. Juli 1989

**Key Words:** Dioxazaphosphoborepine / Dioxaphospholanylaminoborane / Dioxarsolanylaminoborane / Dioxastibolanylaminoborane

## Contributions to the Chemistry of Boron, 198<sup>1)</sup>. – Reactions of Amino-imino-boranes with Dioxaphospholanes, Dioxarsolanes, and Dioxastibolanes

(*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane (**1**) inserts into the exocyclic PX bond of 2-methoxy- and 2-(dimethylamino)-1,3,2-dioxaphospholanes, while ring expansions to the seven-membered dioxazaphosphoborepanes **4** and **5** are observed with fluoro-, chloro-, bromo-, and methyl-dioxaphospholanes and their benzo derivatives. These decompose at elevated temperatures producing the (tetramethylpiperidino)dioxaborolane **12** and benzodioxaborole **20**, respectively, and diazadiphosphetidine derivatives. Insertion into the exocyclic bond occurs also between **1** and methoxy-benzodiox-

arsole (**16**) and -benzodioxastibole (**17**). The chloro derivatives, however, react with **1** to give **20** and  $(t\text{Bu}=\text{ECl})_2$  (E = As, Sb) products. (2,6-Diisopropylphenylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane (**6**) behaves similarly with the exception that 2-chloro-1,3,2-benzodioxaphosphole yields the exocyclic insertion product. It appears from these experiments that the insertion into the exocyclic bond of the heterocyclic compounds yields kinetically controlled products, while ring expansion followed by expulsion of a dioxaborolane is thermodynamically controlled.

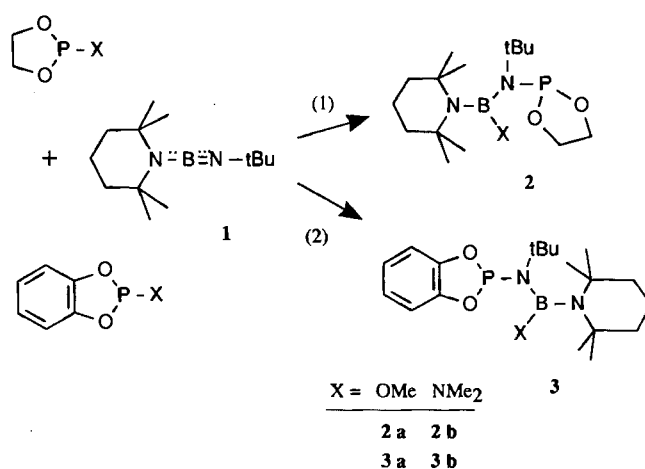
Amino-imino-borane reagieren mit Trihalogeniden des Phosphors, Arsens oder Antimons entweder unter Insertion in die Element-Halogen-Bindung zu Boryl-substituierten Monoamino-Elementdihalogeniden oder mit den Iodiden des Arsens und Antimons unter einfacher Addition an den Imino-Stickstoff<sup>2)</sup>. Einschlebungreaktionen erfahren auch die Alkoxide und Dimethylamide des Arsens und Antimons<sup>3)</sup>. Bei Umsetzungen mit  $(\text{MeO})_2\text{PCl}$  wandert die MeO-Gruppe an das Bor-Atom von  $\text{R}_2\text{N}=\text{B}\equiv\text{NR}'^3$ , während mit  $\text{Me}_2\text{NPCl}_2$  bevorzugt eine Insertion in die PCl-Bindung zu erfolgen scheint<sup>3)</sup>. Die vergleichsweise unübersichtlichen Reaktionen der Amino-imino-borane mit gemischt substituierten Phosphanen, Arsanen und Stibanen könnten einen einheitlichen Verlauf nehmen, wenn die Atome der 5. Hauptgruppe Teil eines Heterocyclus sind, da im allgemeinen exocyclische Bindungen reaktiver sind als die endocyclischen<sup>4)</sup>. Wie nachstehend berichtet, hat sich diese Erwartung zum Teil bestätigt.

### Reaktionen mit Dioxaphospholanen und Benzodioxaphospholen

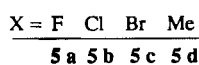
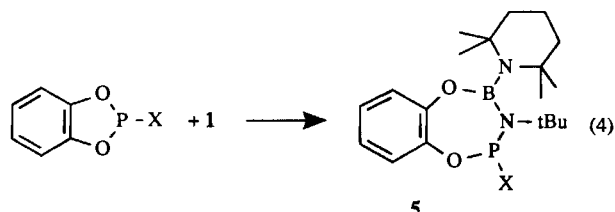
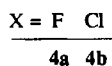
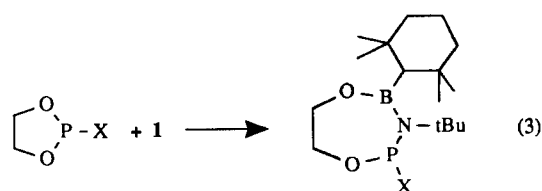
$\text{P}(\text{OMe})_3$  reagiert selbst in siedendem Toluol nur sehr langsam mit (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**1**)<sup>3)</sup>. Im Gegensatz dazu erhält man die Insertionsverbindungen **2a** und **3a** rasch und in Lösung praktisch quantitativ gemäß den Gleichungen (1) und (2).

Völlig analog verhalten sich die 2-(Dimethylamino)phospholane: Es entstehen die Verbindungen **2b** und **3b**, obgleich die  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppe sterisch anspruchsvoller als die MeO-Gruppe ist. Die im Vergleich mit  $\text{P}(\text{OMe})_3$  bzw.  $\text{P}(\text{OMe})_2\text{NMe}_2$  erheblich gesteigerte Reaktivität der Dioxaphospho-

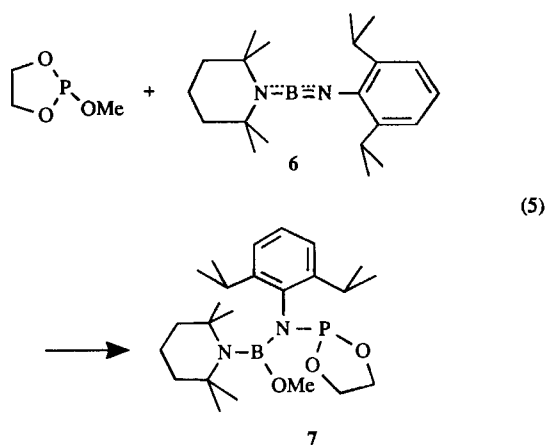
lane und Benzodioxaphosphole schreiben wir dem ausgeprägteren Akzeptor-Charakter des Phosphor-Atoms in diesen Verbindungen zu.



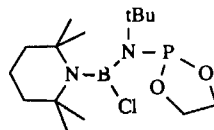
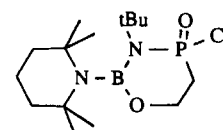
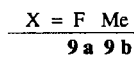
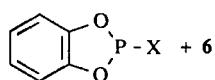
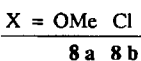
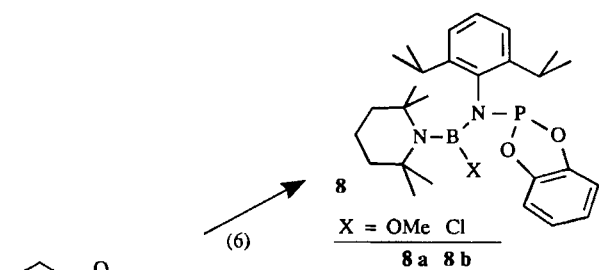
Im Gegensatz dazu führen Umsetzungen der 2-Halogen-dioxaphospholane sowie der 2-Halogen-1,3,2-benzodioxaphosphole bzw. des 2-Methylderivats zu einer Ringerweiterung, d.h. die Insertion von **1** erfolgt nicht mehr in die exocyclische PX-Bindung, sondern in eine endocyclische PO-Bindung. Erhalten werden damit Derivate des bisher unbekanntes Ringsystems der 1,5,3,2,4-Dioxazaphosphoborepane **4** und **5**.



2-Methoxy-1,3,2-dioxaphospholan reagiert mit dem im Vergleich zu **1** sterisch stärker belasteten (2,6-Diisopropylphenylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**6**)



(5)

**10****11**

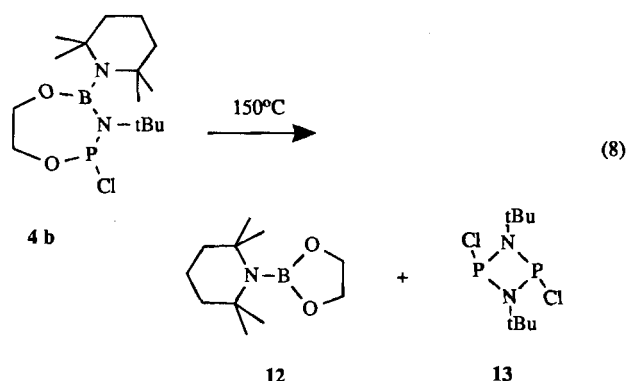
wie **1** (vgl. Gl. 5). Gleiches gilt für das analoge Benzoderivat, das zum Diaminomethoxyboran-Derivat **8a** führt. Überraschend ist jedoch, daß sich **6** mit 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaphosphol gemäß Gl. (6) unter Insertion in die PCl-Bindung umgesetzt, jedoch mit dem 2-Fluor- und 2-Methylderivat unter Ringexpansion zu **9a, b** nach Gl. (7).

Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß eine kinetische Produktkontrolle dann zum Zuge kommt, wenn die Ringexpansion aus sterischen Gründen unterbunden ist. Beleg hierfür ist die Bildung von **5b** bzw. **8b**: Der sperrige Arylrest von **6** verhindert die Insertion in die PO-Bindung, obwohl sich dabei die thermodynamisch günstigere BO-Bindung ausbilden könnte. Bei den 2-Methoxyphospholanen bildet sich ohnehin eine BO-Bindung, so daß in diesen Fällen nur geringe Stabilitätsunterschiede zwischen Verbindungen des Typs **2a, 3a** einerseits und **4** bzw. **5** (mit X = OMe) andererseits bestehen sollten. Molekülmodelle zeigen, daß *P*-Dimethylamino-Derivate vom Typ **4** und **5** stärkere sterische Überfrachtung aufweisen als in den Verbindungen **2b** und **3b**.

Die Siebenring-Verbindungen **4, 5** und **9** sind thermisch nicht allzu stark belastbar. So zersetzt sich **4b** bei 150°C. Das Reaktionsprodukt ist dabei weder das durch Ringverengung möglicherweise entstehende *N*-Boryl-substituierte 2-Amino-1,3,2-dioxaphospholan **10** noch das Produkt **11** einer Arbusov-Umlagerung.

Gegen die Bildung von Isomeren vom Typ **11** spricht, daß das <sup>11</sup>B-NMR-Signal des Zersetzungsproduktes sich nur um 1.5 ppm zu höherem Feld verschiebt, für eine Verbindung **10** jedoch ein Signal im Bereich δ<sup>11</sup>B = 30–35 ppm zu erwarten ist<sup>9</sup>. Das <sup>31</sup>P-NMR-Signal von **4b** (δ<sup>31</sup>P = 155) liegt nach Zersetzung der Verbindung bei δ<sup>31</sup>P = 207, was mit der Struktur **11** nicht kompatibel ist, denn statt einer Abschirmung müßte der <sup>31</sup>P-Kern des tetrakoordinierten Phosphoratoms in **11** einen Abschirmungsgewinn erfahren. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten erlauben hingegen die Strukturzuordnung. Im Bereich aliphatischer Protonen beobachtet man drei Singulets (δ<sup>1</sup>H = 3.67, 1.48, 1.43; Verhältnis 2:3:6) und ein Triplett (δ = 1.24). Das Signal bei 3.67 ppm ist den CH<sub>2</sub>O-Protonen zuzuordnen, jenes bei 1.48 ppm den CH<sub>2</sub>-Gruppen, das bei 1.43 ppm den CH<sub>3</sub>-Gruppen des tmp-Ringes. Diese ungewöhnliche Äquivalenz der tmp-Protonen spricht für die Bildung eines symmetrischen Produktes. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bestätigt dies mit jeweils einem Signal für die C-Atome C-1/C-5, C-2/C-4, C-3 sowie für die Methyl-Kohlenstoffatome, ferner für die OCH<sub>2</sub>-Gruppen. Zwei weitere Signale bei δ<sup>13</sup>C = 54.2 und 30.2 liegen als Triplets vor; diese C-Atome koppeln also mit zwei <sup>31</sup>P-Kernen [*J*(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C) = 6 bzw. 7 Hz].





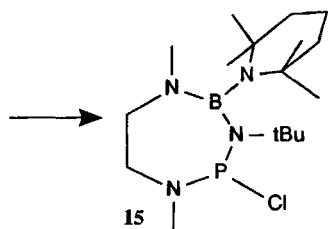
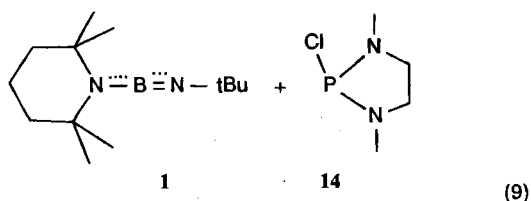
Danach erfolgt eine thermische Zersetzung von **4b** nach Gl. (8) in 2-(Tetramethylpiperidino)-1,3,2-dioxaborolan **12** und das 1,3,2,4-Diazadiphosphetidin **13**<sup>6,7)</sup>. Ein aus  $\text{tmpBCl}_2$  und Glykol dargestelltes **12** bestätigt mit seinen  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten die für die Produkte der Gl. (8) getroffene Zuordnung.

In Analogie zur Gleichung (8) zersetzen sich auch die Benzo-Siebenring-Verbindungen **5b,c**. Im Gegensatz dazu sind die Fluor-Derivate **4a** und **5a** bis  $150^\circ\text{C}$  stabil, zersetzen sich aber bei  $200^\circ\text{C}$  laut NMR-Spektren nicht einheitlich.

#### Reaktionen mit 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaphospholidinen

Bei Umsetzungen von **1** mit  $\text{Me}_2\text{NPCl}_2$  waren keine eindeutig definierten Insertionsprodukte erhalten worden<sup>3)</sup>. Daher wurden durch Einsatz cyclischer Diaminophosphan-Derivate übersichtlichere Verhältnisse angestrebt. Es zeigte sich aber, daß 2-Fluor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin bei Raumtemperatur nicht mit **1** reagiert und in siedendem Hexan gemäß NMR-Spektren nur ein Produktgemisch liefert.

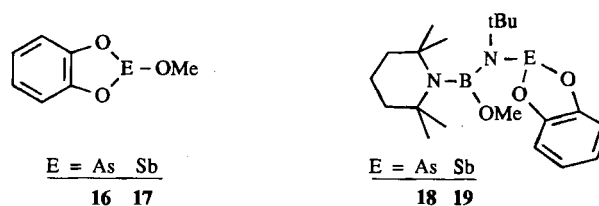
Im Gegensatz dazu greift **1** das 2-Chlor-diazaphospholidin **14** gemäß Gl. (9) hauptsächlich unter Ringerweiterung unter Bildung von **15** an ( $\delta^{11}\text{B} = 27.2$ ,  $\delta^{31}\text{P} = 171$ ). Allerdings ließ sich **15** nicht analysenrein isolieren<sup>8)</sup>.



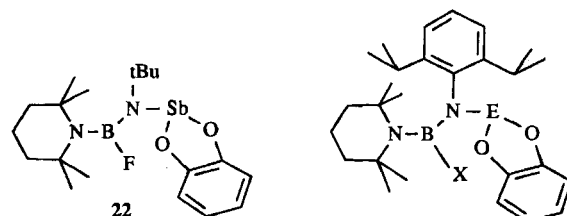
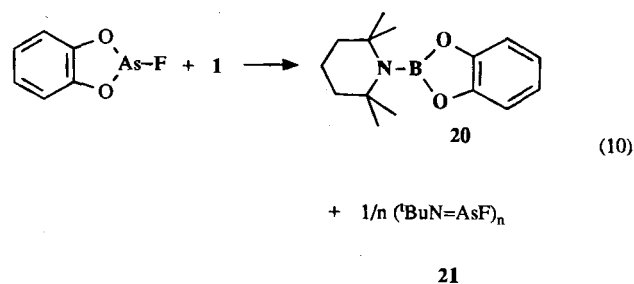
#### Reaktionen mit Benzodioxarsolen und Benzodioxastibolen

Die Trimethoxy-Verbindungen  $\text{As}(\text{OMe})_3$  und  $\text{Sb}(\text{OMe})_3$  reagieren im Gegensatz zu  $\text{P}(\text{OMe})_3$  mit **1** problemlos zu

1:1-Insertionsprodukten<sup>3)</sup>. Dem schließen sich das Benzodioxarsol **16** und das Benzodioxastibol **17** an; es entstehen das borylsubstituierte 2-Amino-1,3,2-benzodioxarsol **18** bzw. -1,3,2-benzodioxastibol **19**. Überraschend ist dabei die Reaktivität von **17**, das assoziiert und im festen Zustand als kettenförmiges Polymer mit Antimon der Koordinationszahl 5 vorliegt<sup>9)</sup>. In der heterogenen Reaktion von **17** mit **1** müssen somit koordinative  $\text{SbO}$ -Bindungen gelöst werden.



Während 2-Fluor-1,3,2-benzodioxaphosphol mit **1** gemäß Gl. (4) unter Ringerweiterung reagiert (s. oben), läßt sich bei der Umsetzung mit dem analogen Dioxarsolan keine Ringexpansion nachweisen. Es entsteht vielmehr das 2-Amino-1,3,2-benzodioxaborolan **20**. Für das als zweites Reaktionsprodukt zu erwartende oligomere (*tert*-Butylimino)arsenfluorid **21** wurden im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum fünf Signale registriert; von diesen tritt das Signal bei  $\delta^{19}\text{F} = -32.4$  mit etwa 50% der Gesamtintensität auf; dementsprechend bildet sich kein einheitliches Oligomer von  $(\text{tBuN}=\text{AsF})_n$ . Im Gegensatz dazu ist das Produkt **22** aus **1** und 2-Fluor-1,3,2-benzodioxastibol, das in heterogener Reaktion entsteht, bei Raumtemperatur stabil. Es besitzt die angegebene Konstitution, d.h. es erfolgt keine Ringgrößenerweiterung. Charakteristisch für **22** ist das Auftreten von lediglich drei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen für den Benzoring, ferner ein Multiplett vom  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Typ für die aromatischen Protonen. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signal bei  $\delta = -92.6$  (in  $\text{CDCl}_3$ ) ist breit, Hinweis auf die Bindung des Fluors an das Bor-Atom.

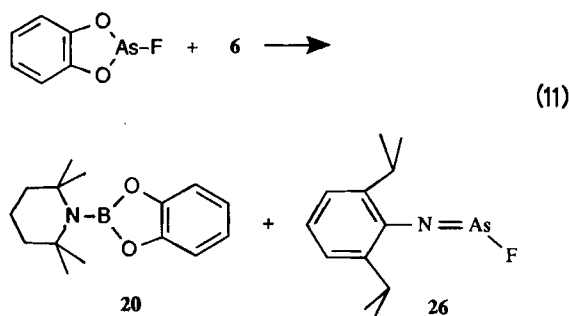


X	E	
OMe	As	23
OMe	Sb	24
F	Sb	25

Gemäß Gl. (10) reagieren auch 2-Chlor-1,3,2-benzodioxarsol und -benzodioxastibol mit **1**. Die Umsetzungen führen bereits bei Raumtemperatur zu **20** und 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazadiarsetidin<sup>10)</sup> bzw. -1,3,2,4-diazadistibetidin<sup>11)</sup>.

Ein zu **1** völlig analoges Verhalten zeigt das Amino-imino-boran **6** gegenüber 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxarsol und -benzodioxastibol, d.h. die BN-Mehrfachbindung schiebt sich in die exocyclische E–O-Bindung von **16** bzw. **17** ein. Dabei entstehen praktisch quantitativ die Diamino-methoxy-borane **23** und **24**. 2-Fluor-1,3,2-benzodioxastibol verhält sich analog und liefert das Borfluorid **25**.

Zu einer sehr raschen Reaktion kommt es zwischen **6** und 2-Fluor-1,3,2-benzodioxarsol in Hexan. Es entsteht sofort eine tief rotviolette Lösung. Nach Ausweis der <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren enthält diese Lösung das (Tetramethylpiperidino)-benzodioxaborol **20**. Die farbgebende Verbindung könnte monomeres  $\text{FAs}=\text{NC}_6\text{H}_3\text{Pr}_2$  (**26**) sein, das gemäß Gl. (11) entstehen und wegen der sterisch sehr anspruchsvollen 2,6-Diisopropylphenylgruppe monomer stabil sein könnte. **26** ließ sich allerdings weder isolieren noch eindeutig in Lösung NMR-spektroskopisch nachweisen. Die rotviolette Farbe legt aber die Existenz von **26** in Lösung nahe, denn auch das isolierte und röntgenstrukturanalytisch gesicherte Iminoarsan  $\text{smesN}=\text{As}-\text{NHsmes}$  ( $\text{smes} = 2,4,6$ -Tri-*tert*-butylphenyl)<sup>12)</sup> ist tiefrot gefärbt. Versuchen, **26** auf unabhängigen Wege darzustellen, zu isolieren und zu charakterisieren, blieb bisher der Erfolg versagt<sup>13)</sup>.



### Spektroskopische Charakterisierung

Die Konstitution der aus den Amino-imino-boranen **1** und **6** mit den untersuchten Dioxaphospholanen, -arsolanen und -stibolanen erhaltenen Insertions- bzw. Folgeprodukte folgt aus deren NMR-Spektren. Gestützt werden diese Ergebnisse durch elektronenstoßinduzierte Massenspektren, während sich IR-Spektren für den Strukturbeleg als nicht sonderlich hilfreich erwiesen. Chemische Verschiebungen finden sich in den Tabellen 1–5. Diskutiert werden nachfolgend nur einige Substituenteneffekte und Argumente für die Strukturzuordnung.

Die Abschirmung der Bor-Kerne in den Diamino-methoxy- sowie Tris(amino)boranen **2** und **3** entspricht  $\text{BN}_2\text{O}$ - und  $\text{BN}_3$ -Strukturmerkmalen<sup>5,14)</sup>, wobei die Entschirmung in **2b**, **3b** relativ zu **2a**, **3a** eine Verdrillung der Amino-gruppen zur  $\text{BN}_3$ -Ebene anzeigt<sup>5)</sup>. Im Vergleich zu den Dioxaphospholan- bzw. Benzodioxaphosphol-Edukten ist der

Tab. 1. Kernresonanzspektroskopische Daten der Bis(amino)-borane **2** und **3** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösungen)

	$\delta^{11}\text{B}$ ( <i>J</i> , Hz)	$\delta^{31}\text{P}^{\text{a)}$	$\delta^1\text{H}^{\text{b)}$ 2,3,4-H	6,7-H	$\text{CMe}_3$	$\text{X}^{\text{c)}$	Weitere Signale
<b>2a</b>	28.5 (210)	161 (132)	1.60 m	1.44 1.27	1.38	3.53	3.85
<b>3a</b>	28.5 (330)	175 (127)	1.60 m	1.43 1.26	1.39	3.43	6.80 m
<b>2b</b>	30.5 (150)	158 (140)	1.60 m	1.41	1.33	2.50	3.60
<b>3b</b>	30.4 (290)	160 (147)	1.60 m	1.35	1.28 (breit)	2.46	6.80 m

	$\delta^{13}\text{C}^{\text{b,c)}$							Weitere Signale
	C-1,5	C-2,4	C-6,7	C-3	$\text{CMe}_3$	$\text{CMe}_3$	X	
<b>2a</b>	52.5	39.2 39.1	32.5, 32.4 31.5, 31.3	18.6	56.6 (3.7)	32.2 (1.5)	52.0 (1.2)(6.6)	64.4 $\text{OCH}_2$
<b>3a</b>	52.6	38.8 38.7	32.4, 32.3 31.4, 31.3	18.3	58.8 (6.2)	31.9 (2.0)	52.0	148.1 (7.2) 121.8 112.2
<b>2b</b>	55.2	39.8	33.1, 32.9	18.5	57.1 (6.0)	32.6	41.3	62.8 (8.4) 62.6 (7.6)
<b>3b</b>	55.5 53.6	39.8 39.5	33.1, 32.9 30.2, 30.1	18.2	59.0 (6.9)	32.4	41.4	148.2 121.7 112.1

<sup>a)</sup> In Klammern steht  $\delta^{31}\text{P}$  des Dioxaphospholan-Edukts. — <sup>b)</sup> Bezifferung der tmp-H- und -C-Atome. — <sup>c)</sup> Kopplungskonstanten  $^nJ(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$  (in Hz) stehen in Klammern.

Tab. 2. Kernresonanzspektroskopische Daten der Dioxazaphosphaborepane **4** und **5** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösungen)

	$\delta^{11}\text{B}$ ( <i>h</i> <sub>1,2</sub> , Hz)	$\delta^{31}\text{P}^{\text{a)}$	$\delta^{19}\text{F}^{\text{a)}$	$\delta^1\text{H}$ 2,3,4-H (m)	6,7-H 6',7'-H	$\text{CMe}_3$	Weitere Signale (m)
<b>4a</b>	27.2 (210)	153 <sup>b)</sup> (124) <sup>c)</sup>	−100.4 <sup>c)</sup> (−124.4) <sup>c)</sup>	1.50	1.43 (breit)	1.23	3.80
<b>4b</b>	27.2 (315)	155 (169)	—	1.50	1.42 (breit)	1.23	3.80
<b>5a</b>	26.3 (175)	173 <sup>d)</sup> (123) <sup>e)</sup>	−71.3 <sup>d)</sup> (−123.1) <sup>e)</sup>	1.50	1.57 1.49	1.13	6.90
<b>5b</b>	26.3 (220)	187 (173)	—	1.50	1.67, 1.61 1.56, 1.52	—	—
<b>5c</b>	26.3 (425)	200 (196)	—	1.50	1.72, 1.63 1.50, 1.45	1.12	6.90
<b>5d</b>	26.3 (225)	166 (211)	—	1.50	1.73, 1.63 1.50, 1.46	1.17	6.90 1.39 <sup>1)</sup>

	$\delta^{13}\text{C}^{\text{b)}$							Weitere Signale
	C-1,5	C-2,4	C-6,7 C-6',7'	C-3	$\text{CMe}_3$	$\text{CMe}_3$	X	
<b>4a</b>	54.9	40.3	34.6, 33.4	17.1	53.8 (30)	33.7 (14)	64.9	64.4
<b>4b</b>	55.0	41.9	35.1, 34.0	17.7	56.6 (30)	33.6 (15)	64.9	64.8
<b>5a</b>	56.2	40.3	34.7, 33.8	16.3	55.2 (24)	32.9 (12)	149.3, 125.8, 127.7	140.8, 124.0, 120.5
<b>5b</b>	56.4	40.9	34.7, 34.2	16.6	56.9 (25)	32.7 (12)	148.6, 126.3, 123.0	142.5, 124.2, 120.9
<b>5c</b>	56.5	41.0	34.5, 31.7	16.6	57.6 (26)	32.4 (12)	148.4, 126.7, 123.1	142.8, 124.1, 120.7
<b>5d</b>	56.1 54.2	41.4 40.4	34.9, 34.1 33.5, 30.8	17.1	55.4 (23)	32.2 (11)	149.0, 124.3, 123.0	146.1, 124.0, 121.3 22.0 (23)

<sup>a)</sup>  $\delta^{31}\text{P}/\delta^{19}\text{F}$  der Dioxaphospholan-Edukte in Klammern. — <sup>b)</sup> d,  $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 1066$  Hz. — <sup>c)</sup> d,  $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 1229$  Hz. — <sup>d)</sup> d,  $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 1194$  Hz. — <sup>e)</sup> d,  $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 1310$  Hz. — <sup>f)</sup> Dublett,  $\text{PMe}_2$ ,  $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 6.1$  Hz. — <sup>g)</sup> In Klammern  $^{11}J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$  in Hz.

Tab. 3. Kernresonanzspektroskopische Daten von Insertions- und Ringexpansionsprodukten des Amino-imino-borans **6** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösungen)

	$\delta^{11}\text{B}$ ( $h_{1/2}$ , Hz)	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^1\text{H}$ 2,3,4-H (m)	6,7	CHMe <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	CHMe <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> R <sub>2</sub> (m)	X	Weitere Signale (m)
7	28.0 (360)	142	1.40 1.34	1.59 1.34	3.57	1.39 1.15	7.10	3.20	2.90
8a	28.0 (400)	147	1.40 1.34	1.55 1.34	3.48	1.37 1.06	6.85	3.16	6.50
8b	38.1 (475)	143	1.50 1.45	1.60 1.45	3.37	1.26	6.91	—	6.50
9a	27.2 (400)	137 <sup>b)</sup>	1.40 (breit) 3.12	1.27	3.66	1.16 1.14	7.15	—	6.95
9b	26.6 (375)	133	1.40 1.65	1.68 1.65	3.20	1.21 1.10	7.10	1.40 <sup>c)</sup>	6.80

	$\delta^{13}\text{C}^d)$ C-1,5	C-2,4	C-6,7	C-3	CHMe <sub>2</sub>	CHMe <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> R <sub>2</sub>	X	Weitere Signale (m)
7	51.5	39.8 39.7	32.1 29.1	19.2	30.6 30.4	26.2 23.4	146.7 <i>i</i> 137.0 <i>o</i> 126.6 <i>p</i> 123.7 <i>m</i>	51.6	64.4 (9.4)
8a	51.7	39.7 39.6	32.1 29.3	19.0	30.7 30.8	26.5 23.0	145.7 <i>i</i> 134.2 <i>o</i> 127.0 <i>p</i> 123.4 <i>m</i>	51.8	147.1 (8.3) 121.4 111.8
8b	53.1	39.4	33.9 33.8 28.5 28.4	18.6	29.2	26.2 23.6	145.8 <i>i</i> 135.0 <i>o</i> 127.2 <i>p</i> 124.1 <i>m</i>	—	146.7 (7.2) 122.0 112.2
9a	53.9	37.1	33.6 29.4	15.7	29.8 (10.4)	24.5 22.8	145.6 <i>i</i> 136.0 <i>o</i> 127.8 <i>p</i> 123.7 <i>m</i>	—	148.0, 147.4 125.9, 124.9 124.4, 122.7
9b	53.9	36.9 34.4	29.4 28.4 28.3 26.0	15.0	30.4 (12.4)	24.7 23.3	145.0 <i>i</i> 143.7 <i>o</i> (33) 127.8 <i>p</i> 123.7 <i>m</i>	16.7 (33)	146.0 (6.2) 144.7, 126.7 125.8, 124.1 122.7

<sup>a)</sup> Septett bzw. Dublett mit  $J = 6.8$  Hz. — <sup>b)</sup> Dublett mit  $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F}) = 1166$  Hz;  $\delta^{19}\text{F} = -76.6$  ppm. Dublett  $J = 1166$  Hz. — <sup>c)</sup> Dublett mit  $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 6.3$  Hz. — <sup>d)</sup> In Klammern stehende Werte geben Kopplungskonstanten  $J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$  (in Hz) an.

Phosphor-Kern in den Insertionsprodukten entschirmt, Folge des N-Substituenten. Entscheidender Beleg für die Konstitution von **2** und **3** ist die fehlende  $^3J(^{31}\text{P}^1\text{H})$ - bzw.  $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ -Kopplung zur Methoxy- bzw. Dimethylamino-gruppe in **2** bzw. **3**, die für die Dioxaphospholan- bzw. Benzodioxaphosphol-Edukte charakteristisch ist. Hingegen bleibt diese Kopplung des Phosphors mit den O-ständigen C-Atomen des Ringsystems in den Insertionsprodukten erhalten<sup>15)</sup>. Dies signalisiert intakte Dioxaphospholan- bzw. Benzodioxaphosphol-Systeme.

Die Rotation um die BN-Bindung der Tetramethylpiperidino-Substituenten<sup>16)</sup> ist in allen vier Verbindungen **2** und **3** bei 30 °C (Meßtemperatur) gehindert. Dies wird im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum so auch hier oft besser<sup>17)</sup> erkannt als im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Vier <sup>13</sup>C-NMR-Signale belegen starke Asymmetrie im Molekül, d.h. alle vier CH<sub>3</sub>-Gruppen der tmp-Substituenten sind magnetisch nicht äquivalent. Dem entsprechen jeweils zwei Signale für die Atome C-2,4 und

Tab. 4. Kernresonanzspektroskopische Daten der Bis(amino)-borane **18**, **19** und **22**

	$\delta^{11}\text{B}$ ( $h_{1/2}$ , Hz)	$\delta^1\text{H}$ 2,3,4-H	6,7-H	CMe <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	X
18 <sup>a)</sup>	28.1 (320)	1.35 m	1.27 1.14	1.41	6.80 m	3.35
19 <sup>b)</sup>	26.4 (340)	1.60 m	1.36	1.36	6.70 m	3.70
22 <sup>b)</sup>	25.6 (330)	1.40 m	1.22 1.20	1.53	6.75 m	—

	$\delta^{13}\text{C}$ C-1,5	C-2,4	C-6,7	C-3	CMe <sub>3</sub>	CMe <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	X
18 <sup>a)</sup>	52.3	39.2	32.0 31.0	18.6	58.8	32.0	150.7 120.9 113.8	52.1
19 <sup>b)</sup>	53.0	39.5	33.0 28.9	18.1	55.7	33.0	152.1 118.0 115.0	51.3
22 <sup>b)</sup>	55.1	39.2	32.6 28.4	17.3	54.1	32.6	151.8 119.2 115.2	—

<sup>a)</sup> In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. — <sup>b)</sup> In CDCl<sub>3</sub>.

Tab. 5. Kernresonanzspektroskopische Daten der Bis(amino)-borane **23**–**25** (CDCl<sub>3</sub>-Lösungen)

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^1\text{H}$ 2,3,4-H (m)	6,7-H	CHMe <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	CHMe <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	Ph (m)	Me
23	26.3 (350)	1.30	1.55 1.49	3.20	1.04 0.94	6.52 (3H) 6.90 (4H)	3.17
24	25.3 (390)	1.30	1.63 (breit)	3.25	1.11 0.80	6.50 (3H) 7.00 (4H)	3.08
25	25.5 (480)	1.30	1.62 (breit)	3.02	1.07 0.84	6.55 (3H) 7.00 (4H)	—

	$\delta^{13}\text{C}$ C-1,5	C-2,4	C-6,7	C-3	CHMe <sub>2</sub>	CHMe <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> R <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OMe
23	52.9	38.8	32.2 29.9	18.3	28.8	25.3 23.3	145.7 <i>i</i> 136.8 <i>o</i> 126.0 <i>p</i> 122.9 <i>m</i>	149.8 119.9 112.8	51.9
24	55.4	38.2	33.0 29.1	17.8	28.4	24.6 23.7	145.1 <i>i</i> 138.4 <i>o</i> 125.3 <i>p</i> 123.0 <i>m</i>	152.2 119.0 115.2	51.9
25	54.3	39.2	33.0 29.0	17.7	29.0	25.7 23.1	144.7 <i>i</i> 135.5 <i>o</i> 125.7 <i>p</i> 123.1 <i>m</i>	151.7 119.7 115.5	—

<sup>a)</sup> Septett bzw. Dublett mit  $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.8$  Hz.

C-1,5, wobei für letztere in den Verbindungen **2a**, **3a** allerdings nur jeweils ein Signal beobachtet wird. Diese Daten legen eine nichtorthogonale Einstellung der N–C–C-5-Ebene zur BN<sub>2</sub>O- bzw. BN<sub>3</sub>-Ebene nahe. Im Falle von **2b** beobachtet man daher auch zwei Signale für die CH<sub>2</sub>-Gruppen des Dioxaphospholan-Ringes, während bei den Ben-

zodioxaphosphol-Abkömmlingen **3a** und **3b** drei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale nahelegen, daß die Benzo-Gruppe senkrecht zur PNB-Ebene steht.

Im Gegensatz zu den Produkten der exocyclischen Insertion zeichnen sich die der Ringexpansion durch etwas stärker abgeschirmte  $^{11}\text{B}$ -Kerne aus. Die ebenfalls stärkere Abschirmung von  $^{31}\text{P}$  (im Vergleich zum P-Edukt) ist Ausdruck des Austausches einer *O*-gebundenen Gruppe durch eine *N*-gebundene. Insofern besteht kein Unterschied zur exocyclischen Insertion.

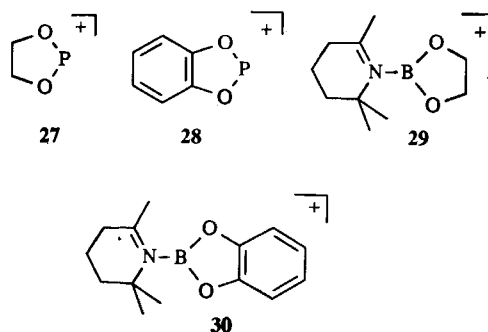
NMR-charakteristisch für die Verbindungen vom Typ **4** und **5** ist die Kopplung  $J(^{31}\text{P}^{19}\text{F})$  in den Verbindungen **4a** und **5a**, ferner für alle Verbindungen **4** zwei bzw. für **5** sechs  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für die C-Atome der  $(\text{CH}_2\text{O})_2^-$  bzw. der  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ -Gruppe entsprechend den Strukturvorschlägen. Sowohl in den Verbindungen **4** als auch **5** ist die Tetramethylpiperidino-Gruppe rotationsgehemmt. Dies führt zu magnetischer Nichtäquivalenz sowohl der Atome C-1,5 als auch C-2,4 und zu vier Signalen für C-6,7. In den  $^1\text{H}$ -Spektren ist dieser Befund nur zum Teil ablesbar, wobei überraschenderweise für **5c** zwar vier  $^1\text{H}$ -NMR-Signale, aber nur zwei  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen beobachtet werden, während üblicherweise vier  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen nur zwei  $^1\text{H}$ -NMR-Signale gegenüberstehen. Die bessere Aufspaltung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale für die tmp-Methylgruppen ist bei den Benzoderivaten stärker ausgeprägt, Hinweis darauf, daß die Protonen durch den Ringstromeffekt der Aromaten stärker differenziert werden.

Analoges trifft für die Verbindungen **7–9** zu. Überraschend ist dabei die beträchtliche Entschirmung des Bors in **8b**. Da in allen Fällen der 2,6-Diisopropylphenyl-Rest zwei magnetisch verschiedene Isopropylgruppen aufweist, muß er coplanar zur BNP-Ebene stehen, da nur so die magnetische Nichtäquivalenz der  $\text{CHMe}_2$ -Gruppen erklärbar ist. Die freie Rotation der tmp-Gruppe um ihre BN-Bindung ist ebenfalls eingeschränkt.

Wie bereits bei oben genannten Beispielen ausgeführt, sprechen die Atome C-1,5 der tmp-Gruppe darauf weniger an als die Atome C-2,4. Dies läßt auf eine coplanare Einstellung der  $\text{C}_2\text{N}$ -Ebene dieses Rings zur OBNC-Ebene schließen. Zugleich belegen vier  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale im Aromatenbereich, daß der Phenylring senkrecht zur BNP-Ebene stehen muß. Da jeweils zwei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für die Diisopropylgruppen beobachtbar sind, kann der Siebenring nicht planar sein. Ferner müssen die beiden Isopropylsubstituenten um die CC-Bindung zur Phenylgruppe frei rotieren. Ersatz des Phosphoratoms in **8a** durch As oder Sb zieht eine geringfügige Entschirmung des Bor-Kerns ( $\Delta$  1.7 bzw. 2.7 ppm) nach sich. Für die analoge Verbindungsreihe der *N*-*tert*-Butyl-Derivate findet man hingegen eine zunehmende Abschirmung mit  $\text{E} = \text{As} < \text{P} < \text{Sb}$ .

Auch massenspektrometrisch läßt sich zwischen den beiden Insertionsprodukten unterscheiden. Als Basispeak treten in den Verbindungen vom Typ **2** und **3** die Phosphonium-Ionen **27** und **28** auf, Beleg dafür, daß das Dioxaphospholan- bzw. Benzodioxaphosphol-System erhalten geblieben ist. Weitere prominente Peaks sind  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$  und  $[\text{M} - \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5]^+$  (beim Verbindungstyp **3**). Cha-

rakteristisch für **4** und **5** sind hingegen die Fragment-Kationen **29** und **30** als Basispeak, d.h. es kommt auch unter den Bedingungen der Elektronenstoß-Ionisation zur Retrosplattung in Analogie zur thermischen Zersetzung.



Die Ionen **29** und **30** entstehen aus den Fragmenten  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$  bzw.  $[\text{M} - \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5]^+$  durch Eliminierung von  $t\text{BuN} = \text{PX}$  bzw.  $\text{HN} = \text{PX}$ . Diese Zerfallswege sind im Falle des Fluor-Derivats **5a** durch einen metastabilen Peak belegt. Die zu **28** analogen Arsenium- und Stibonium-Ionen treten als prominente Peaks in den Massenspektren von **18**, **19** sowie von **22–25** auf. Im Falle von **25** stellt die Abspaltung von 2-Fluor-1,3,2-benzodioxastibol aus dem Molekül-Ion<sup>18)</sup> unter Bildung des Amino-imino-boran-Kations  $\text{tmp} = \text{B} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5\text{iPr}_2^+$  einen charakteristischen Zerfallsweg dar.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß sowie unter Anwendung der Schlenk-Technik und Einsatz wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt.

Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: **1**<sup>19)</sup>, **6**<sup>20)</sup>, 2-Fluor-<sup>21)</sup>, 2-Chlor-<sup>22)</sup>, 2-Methoxy-<sup>23)</sup> und 2-(Dimethylamino)-1,3,2-dioxaphospholan<sup>15,24)</sup>, 2-Fluor-<sup>21)</sup>, 2-Chlor-<sup>25,21b)</sup>, 2-Brom-<sup>21b)</sup>, 2-Methoxy-<sup>26)</sup>, 2-(Dimethylamino)-<sup>15,24)</sup>, 2-Methyl-1,3,2-benzodioxaphosphol<sup>27)</sup>, 2-Fluor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin<sup>28)</sup>, das entsprechende 2-Chlor-Derivat<sup>29)</sup>, 2-Fluor-<sup>30)</sup>, 2-Chlor-<sup>31)</sup> und 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxarsol<sup>32)</sup> sowie 2-Fluor-<sup>33)</sup>, 2-Chlor-<sup>31)</sup> und 2-Methoxy-1,3,2-benzodioxastibol<sup>9)</sup>.

**Reaktionen von (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-boran (**1**) mit Dioxaphospholanen, Dioxarsolanen und Dioxastibolanen:** Das Amino-imino-boran **1** wird in 20 ml *n*-Hexan gelöst und unter Rühren in 20 min die Lösung bzw. Suspension der heterocyclischen Verbindung in 20 ml *n*-Hexan zugetropft. Nach 12–24 h entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. Den Rückstand löst man in 5 ml siedendem Hexan. Das bei  $-20^\circ\text{C}$  im Kühlschrank bzw. bei Raumtemp. auskristallisierte bzw. ausgefallene Produkt wird isoliert, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Angaben zur Ansatzgröße, Ausbeute und zur analytischen Charakterisierung enthält die Tab. 6. Erhalten wurden *tert*-Butyl(1,3,2-dioxaphospholan-2-yl)[methoxy(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-boryl]amin (**2a**), *tert*-Butyl(dimethylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl(1,3,2-dioxaphospholan-2-yl)amin (**2b**), (1,3,2-Benzodioxaphosphol-2-yl)-*tert*-butyl[methoxy(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]amin (**3a**), (1,3,2-Benzodioxaphosphol-2-yl)-*tert*-butyl(dimethylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]amin (**3b**), 3-*tert*-Butyl-2-fluor-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,5,3,2,4-dioxaphosphaborepan (**4a**), 3-*tert*-Butyl-2-chlor-4-(2,2,6,6-tetrame-

Tab. 6. Angaben zu den Reaktionen von **1** mit Dioxaphospholanen, Dioxarsolanen und Dioxastibolanen. Analytische Charakterisierung der Reaktionsprodukte

Einwaage (mmol)			Ausbeute	Schmp.	Summenformel	C %	H %	N %	Molmasse*) g/mol
<b>1</b>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> PX	X							
1.13 g (5.1)	0.62 g (5.1)	OMe	1.10 g <b>2a</b> (63 %)	-----	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P	ber. 55.83 gef. 57.86	9.96 10.02	8.14 8.07	344.3 344
0.71 g (3.2)	0.43 g (3.2)	NMe <sub>2</sub>	0.63 g <b>2b</b> (55 %)	46-47 ° C	C <sub>17</sub> H <sub>37</sub> BN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> P	ber. 57.15 gef. 57.44	10.44 11.11	11.76 11.17	357.3 357
1.01 g (4.5)	0.50 g (4.5)	F	0.93 g <b>4a</b> (62 %)	65-67 ° C	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> BFN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	ber. 54.23 gef. 54.37	9.41 9.32	8.43 8.43	332.2 332
0.84 g (3.8)	0.48 g (3.8)	Cl	1.13 g <b>4b</b> (86 %)	-----	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> BClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	ber. 51.67 gef. 51.77	8.96 9.19	8.03 <sup>a)</sup> 8.08	348.7 333
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> EX			EX						
1.13 g (5.1)	0.86 g (5.1)	POMe	0.98 g <b>3a</b> (49 %)	49-50 ° C	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P	ber. 61.24 gef. 61.46	8.74 8.77	7.14 7.12	392.3 392
0.87 g (3.9)	0.72 g (3.9)	PNMe <sub>2</sub>	1.24 g <b>3b</b> (78 %)	----	C <sub>21</sub> H <sub>37</sub> BN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> P	ber. 62.23 gef. 62.66	9.20 9.68	10.37 10.14	405.3 ---
0.97 g (4.4)	0.69 g (4.4)	PF	0.82 g <b>5a</b> (49 %)	48-49 ° C	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> BFN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	ber. 60.02 gef. 60.12	8.22 8.74	7.37 7.57	380.3 380
1.13 g (5.1)	0.89 g (5.1)	PCl	1.11 g <b>5b</b> (55 %)	50-52 ° C	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> BClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	ber. 57.53 gef. 55.52	7.88 7.93	7.06 <sup>b)</sup> 6.95	396.7 396
0.86 g (3.9)	0.85 g (3.9)	PBr	0.99 g <b>5c</b> (58 %)	60-61 ° C	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> BBrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	ber. 51.73 gef. 51.79	7.08 7.26	6.35 <sup>c)</sup> 6.38	441.2 440
0.91 g (4.1)	0.63 g (4.1)	PMe	1.09 g <b>5d</b> (71 %)	50-52 ° C	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	ber. 63.84 gef. 63.45	9.11 9.06	7.44 8.42	376.3 376
1.13 g (5.1)	1.08 g (5.0)	AsOMe	1.34 g <b>18</b> (61 %)	60-62 ° C	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> AsBN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ber. 55.07 gef. 54.85	7.86 8.45	6.42 5.67	436.2 436
1.03 g (4.6)	1.22 g (4.6)	SbOMe	1.49 g <b>19</b> (66 %)	95-97 ° C	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sb	ber. 49.73 gef. 50.45	7.09 7.34	5.80 5.55	483.1 482
0.85 g (3.8)	0.96 g (3.8)	SbF	1.54 g <b>22</b> (85 %)	90-93 ° C	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> BFN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sb	ber. 48.45 gef. 46.44	6.63 6.54	5.95 5.70	471.0 470

<sup>a)</sup> Cl: ber. 10.17, gef. 10.51. — <sup>b)</sup> Cl: ber. 8.94, gef. 9.47. — <sup>c)</sup> Br: ber. 18.11, gef. 18.57. — \*) Tabelle 6 und 7: Massenspektrometrische Bestimmung. Gefundene Werte beziehen sich auf die Isotope <sup>11</sup>B, <sup>35</sup>Cl, <sup>79</sup>Br, <sup>121</sup>Sb. Die beobachteten Isotopenmuster stimmten mit den berechneten gut überein.

thylpiperidino)-1,5,3,2,4-dioxazaphosphorepan (**4b**), 3-tert-Butyl-2-fluor-3,4-dihydro-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-2H-1,5,3,2,4-benzodioxazaphosphorepin (**5a**), 3-tert-Butyl-2-chlor-3,4-dihydro-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-2H-1,5,3,2,4-benzodioxazaphosphorepin (**5b**), 2-Brom-3-tert-butyl-3,4-dihydro-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-2H-1,5,3,2,4-benzodioxazaphosphorepin (**5c**), 3-tert-Butyl-3,4-dihydro-2-methyl-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-2H-1,5,3,2,4-benzodioxazaphosphorepin (**5d**), (1,3,2-Benzodioxarsol-2-yl)-tert-butyl[methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidino]borylamin (**18**), (1,3,2-Benzodioxastibol-2-yl)-tert-butyl[methoxy(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borylamin (**19**), (1,3,2-Benzodioxastibol-2-yl)-tert-butyl[fluor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borylamin (**22**).

Reaktionen von (2,6-Diisopropylphenylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**6**) mit Dioxaphospholanen, Dioxarsolanen und Dioxastibolanen: Zur Lösung von **6** in 20 ml n-Hexan tropft man unter Rühren eine Lösung bzw. Suspension der heterocyclischen Verbindung in 15–25 ml Hexan. Man läßt 12–48 h rühren (<sup>11</sup>B-NMR-Kontrolle) bzw. erhitzt im Falle von 2-Fluor-1,3,2-benzodioxaphosphol 30 h unter Rückfluß und kondensiert dann das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird aus siedendem Hexan umgelöst.

Angaben zur Ansatzgröße und analytischen Charakterisierung finden sich in Tab. 7. Erhalten wurden (2,6-Diisopropylphenyl)-(1,3,2-dioxaphospholan-2-yl)[methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidino]borylamin (**7**), (1,3,2-Benzodioxaphosphol-2-yl)(2,6-diisopropylphenyl)[methoxy(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borylamin (**8a**), (1,3,2-Benzodioxaphosphol-2-yl)[chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borylamin (**8b**), 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,4-dihydro-2-fluor-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-2H-1,5,3,2,4-benzodioxazaphosphorepin (**9a**), 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,4-dihydro-2-methyl-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-2H-1,5,3,2,4-benzodioxazaphosphorepin (**9b**), (1,3,2-Benzodioxarsol-2-yl)(2,6-diisopropylphenyl)[methoxy(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borylamin (**23**), (1,3,2-Benzodioxastibol-2-yl)(2,6-diisopropylphenyl)[methoxy(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borylamin (**24**), (1,3,2-Benzodioxastibol-2-yl)(2,6-diisopropylphenyl)[fluor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borylamin (**25**).

2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-dioxaborolan (**12**): Zu 2.12 g Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (9.6 mmol) in 20 ml Pentan wird bei 0 °C unter Rühren in 30 min eine Lösung von 590 mg 1,2-Ethandiol (9.6 mmol) und 1.93 g Triethylamin (19.1 mmol) in 20 ml Pentan getropft. In schwach exothermer Reaktion entsteht eine Suspension. Nach 12stdg. Rühren wird vom unlöslichen abgetrennt und der Feststoff zweimal mit je 20 ml Pentan gewaschen. Nach Entfernen des Pentans von den Filtraten i. Vak. liefert die Destillation des Rückstands beim Sdp. 43 °C/10<sup>-2</sup> Torr 0.59 g **12** als ölige Flüssigkeit. Die Verbindung wurde nur NMR-spektroskopisch charakterisiert. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-dioxaborolan (**12**): Zu 2.12 g Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (9.6 mmol) in 20 ml Pentan wird bei 0 °C unter Rühren in 30 min eine Lösung von 590 mg 1,2-Ethandiol (9.6 mmol) und 1.93 g Triethylamin (19.1 mmol) in 20 ml Pentan getropft. In schwach exothermer Reaktion entsteht eine Suspension. Nach 12stdg. Rühren wird vom unlöslichen abgetrennt und der Feststoff zweimal mit je 20 ml Pentan gewaschen. Nach Entfernen des Pentans von den Filtraten i. Vak. liefert die Destillation des Rückstands beim Sdp. 43 °C/10<sup>-2</sup> Torr 0.59 g **12** als ölige Flüssigkeit. Die Verbindung wurde nur NMR-spektroskopisch charakterisiert. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

Tab. 7. Angaben zu den Reaktionen von **6** mit Dioxaphospholanen, Dioxarsolanen und Dioxastibolanen. Analytische Charakterisierung der Reaktionsprodukte

Einwaage (mmol)		EX	Ausbeute	Schmp. C°	Summenformel	C %	H %	N %	Molmasse*) g/mol
6	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> EX								
1.13 g (3.5)	0.43 g (3.5)	POMe	0.80 g <b>7</b> (51 %)	158-159	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P	ber. 64.29 gef. 64.69	9.44 9.45	6.25 6.11	448.4 448
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> EX									
1.24 g (3.8)	0.64 g (3.8)	POMe	0.98 g <b>8a</b> (52 %)	160-161	C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P	ber. 67.74 gef. 67.85	8.53 8.40	5.64 5.66	496.4 496
1.37 g (4.2)	0.73 g (4.2)	PCl	1.25 g <b>8b</b> (60 %)	100-102	C <sub>27</sub> H <sub>39</sub> BClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	ber. 64.75 gef. 63.53	7.85 8.15	5.59 <sup>a)</sup> 7.32	500.9 500
1.34 g (4.1)	0.66 g (4.1)	PF	1.24 g <b>9a</b> (62 %)	150-151	C <sub>27</sub> H <sub>39</sub> BFN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	ber. 66.95 gef. 66.88	8.12 8.41	5.78 5.74	484.4 484
1.21 g (3.7)	0.57 g (3.7)	PMe	0.92 g <b>9b</b> (52 %)	130-134	C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	ber. 70.00 gef. 69.46	8.81 9.30	5.83 6.45	480.4 480
0.88 g (2.7)	0.55 g (2.6)	AsOMe	0.87 g <b>23</b> (61 %)	68-70	C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> AsBN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ber. 62.23 gef. 62.60	7.83 8.40	5.18 5.13	540.4 540
1.28 g (3.9)	1.01 g (3.9)	SbOMe	1.73 g <b>24</b> (76 %)	150-153	C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sb	ber. 57.27 gef. 53.23	7.21 7.18	4.77 3.97	587.2 586
0.94 g (2.9)	0.72 g (2.9)	SbF	1.08 g <b>25</b> (65 %)	145-147	C <sub>27</sub> H <sub>39</sub> BFN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sb	ber. 56.38 gef. 52.08	6.83 6.77	4.87 3.85	575.2 574

<sup>a)</sup> Cl: ber. 7.08, gef. 7.31. — <sup>\*)</sup> Siehe Tab. 6.

$\delta = 3.63$  (OCH<sub>2</sub>), 1.48 (drei Singulets) (2,3,4-H), 1.46 (6,7-H), (2:3:6). — <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 25.9$ ,  $h_{1/2} = 90$  Hz. — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 64.1$  (OCH<sub>2</sub>), 52.9 (C-1,5), 41.4 (C-2,4), 32.0 (C-6,7), 17.1 (C-3).

#### Thermische Zersetzungen

a) Von **4a**: 1.69 g **4a** werden 2 h im Ölbad bei 130°C gehalten. Das <sup>11</sup>B- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum einer in Hexan gelösten Probe zeigt danach nur unzersetztes **4a** an. Es wird weitere 5 h auf 180°C erhitzt. Danach weist die in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lösliche Substanz drei <sup>11</sup>B-NMR-Signale bei  $\delta = 26.0$  (**12**), 23.0 (2-Fluor-1,3,2-dioxaborolan-Gruppe?) und 0.9 auf, das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum Signale bei  $\delta = 219$ , 177, 137, 129 (Fluordioxaphospholan?) und 95, alle in vergleichbarer Intensität. Durch fraktionierende Kristallisation aus Hexan wurde kein einheitliches Produkt erhalten.

b) Von **5a**: 5stdg. Zersetzung von 1.64 g **5a** bei 150°C liefert ein dunkelgelbes Öl. In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, zeigt es <sup>11</sup>B-NMR-Signale bei 25.6 (**20**) und -2.1 ( $\approx 10\%$  der Gesamtintensität) sowie fünf <sup>31</sup>P-NMR-Signale [ $\delta = 219$ , 181 ( $\approx 60\%$ ), 159, 147, 119 (2-Fluor-benzodioxaphospholan?)].

c) Von **4b**: 1.64 g **4b** (4.7 mmol) erhitzt man 4 h auf 180°C. Die Destillation der gebildeten Flüssigkeit liefert ein farbloses Öl (0.81 g) beim Siedepunkt 48°C/10<sup>-2</sup> Torr. Nach NMR-Analyse liegt ein Gemisch von **12** mit 1,3-Di-tert-butyl-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazadiphosphetid (13) vor.

**12**, NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>:  $\delta^1\text{H} = 3.67$ , 1.48, 1.43 (2:3:6). —  $\delta^{11}\text{B} = 25.7$ . —  $\delta^{13}\text{C} = 64.2$ , 52.9, 41.4, 32.1, 17.1.

**13**, NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>:  $\delta^1\text{H} = 1.24$  t [ $^4J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 1$  Hz]. —  $\delta^{13}\text{C} = 54.2$  t [ $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 7$  Hz, CMe<sub>3</sub>], 30.2 t [ $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 6$  Hz, CMe<sub>3</sub>]. —  $\delta^{31}\text{P} = 207$ .

d) Von **5b**: Eine Lösung von 1.00 g **5b** in 20 ml Toluol wird 48 h unter Rückfluß erhitzt. Sie weist danach ein einziges <sup>31</sup>P-NMR-

Signal bei  $\delta = 207$  (Edukt: 187) auf. Die fraktionierende Destillation liefert bei 90°C/10<sup>-2</sup> Torr 0.41 g eines farblosen Öls, das sich gemäß NMR-Analyse als Gemisch von **20** mit (CIPNtBu)<sub>2</sub> (**13**) erweist.

NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: **20**  $\delta^1\text{H} = 6.85$ , 1.47, 1.43 (2:6:3). —  $\delta^{11}\text{B} = 26.6$ . —  $\delta^{13}\text{C} = 148.7$ , 121.7, 111.4 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 53.4 (C-1,5), 40.6 (C-2,4), 31.7 (C-6,7), 16.6 (C-3). — **13**:  $\delta^1\text{H} = 1.24$ . —  $\delta^{13}\text{C} = 54.2$ , 30.2. —  $\delta^{31}\text{P} = 207$ .

e) Von **5c**: 1.00 g **5c** werden 24 h bei 140°C zersetzt. Die erstarrte Schmelze wird aus 5 ml heißem Hexan umgelöst. Erhalten werden 0.55 g Produkt, das gemäß NMR-Analyse (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst) aus einem Gemisch von **20** mit (tBuNPBr)<sub>2</sub> besteht. — NMR von (tBuNPBr)<sub>2</sub> (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta^1\text{H} = 1.16$  t [ $^4J(^{31}\text{P}^1\text{H}) \approx 1$  Hz]. —  $\delta^{13}\text{C} = 55.2$  t, 29.7 t. —  $\delta^{31}\text{P} = 222$ .

3-tert-Butyl-2-chlor-1,5-dimethyl-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,5,2,4-triazaphosphaborepan (**15**): Zu einer Lösung von 870 mg **1** (3.9 mmol) in 20 ml Hexan tropft man unter Rühren eine Lösung des Diazaphospholidins **14** in 10 ml Hexan. Nach 12 h wird alles Flüchtige i. Vak. entfernt und der Rückstand aus 5 ml Hexan umgelöst. Bei -78°C fallen 0.92 g **15** (62%) vom Schmp. 76–78°C aus. — MS:  $m/z = 359$  [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>]. —  $\delta^{11}\text{B}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 27.2 ( $h_{1/2} = 200$  Hz). —  $\delta^{31}\text{P}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 171. — Die Signale im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum konnten nicht eindeutig zugeordnet werden; sie zeigten die Gegenwart einer Verunreinigung an ( $\approx 5\%$ ). Vier Signale im Bereich der NCH<sub>3</sub>- bzw. der NCH<sub>2</sub>-Gruppen sprechen für die Triazaborepan-Struktur.

C<sub>17</sub>H<sub>37</sub>BClN<sub>4</sub>P (374.8) Ber. C 54.49 H 9.95 N 14.95  
Gef. C 52.90 H 10.12 N 14.98

Reaktion von (tert-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-boran (**1**) mit 2-Fluor-1,3,2-benzodioxarsol: Zu 1.00 g **1** (4.5 mmol)

in 20 ml Hexan fügt man bei 0°C tropfenweise eine Lösung von 0.91 g des Dioxarsols (4.4 mmol) in 20 ml Hexan. Nach 1 h weist die nun gelbe Lösung ein einziges <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei 27.4 ppm auf. Nach Entfernen des Hexans i. Vak. wird das zurückbleibende Öl in 5 ml Hexan gelöst. Bei -78°C fallen 1.13 g eines hauptsächlich aus **20** bestehenden Produktes aus, das in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde: δ<sup>1</sup>H = 6.85, 1.48, 1.43 (2:6:3). - δ<sup>11</sup>B = 26.7. - δ<sup>13</sup>C = 148.7, 121.7, 111.4, 53.5, 40.7, 31.8, 16.7. - Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum des Filtrats werden Signale bei δ = -32.4 (≈50% Intensität), -48.4, -57.3, -63.6, -75.7 und -100.0 beobachtet, ferner im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zusätzliche Signale im Bereich um 50 und 30 ppm.

**Reaktion von 1 mit 2-Chlor-1,3,2-benzodioxarsol:** Zu einer Lösung von 0.94 g (4.3 mmol) des Arsols in 10 ml Hexan wird unter Rühren in 5 min eine Lösung von 0.96 g **1** (4.3 mmol) in 10 ml Hexan getropft. Nach 2 h weist die Lösung nur ein einziges <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei δ = 26.6 auf. Nach Einengen der Lösung auf ca. 5 ml kristallisiert bei -78°C ein Gemisch aus **20** und (tBuNAsCl)<sub>2</sub>. Charakterisierung durch NMR: **20**, s.o. - (tBuNAsCl)<sub>2</sub>: δ<sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 1.11. - δ<sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 56.0, 31.4.

**Reaktion von 1 mit 2-Chlor-1,3,2-benzodioxastibol:** Zu einer Lösung von 1.10 g (4.1 mmol) des Stibols in 10 ml Hexan/Ether (1:1) wird unter Rühren in 5 min eine Lösung von 0.92 g **1** (4.1 mmol) in 25 ml Hexan getropft. Erst nach 3 d zeigt die Lösung ein einziges <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei 26 ppm. Nach Einengen der Lösung auf ca. 5 ml kristallisiert bei -78°C ein Gemisch aus **20** und (tBuNSbCl)<sub>2</sub>. Charakterisierung durch NMR: **20**, s.o. - (tBuNSbCl)<sub>2</sub>: δ<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) = 1.13. - δ<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) = 59.1, 31.7.

**Reaktion von (2,6-Diisopropylphenylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (6) mit 2-Chlor-1,3,2-benzodioxarsol:** 1.03 g **6** (3.2 mmol) und 0.69 g des Dioxarsols (3.2 mmol) werden mit 10 ml Hexan versetzt. Dabei färbt sich die Lösung sofort tiefviolett. Nach 12 h liegt eine gelbe Lösung vor, deren <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum ein einziges Signal bei δ = 26.6 zeigt. Nach Verjagen des Hexans wird das zurückbleibende braune Öl in CDCl<sub>3</sub> gelöst. Es enthält nach <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten das Dioxaborol **20**. Die Vielzahl weiterer <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale ließ sich weder eindeutig einem (iPr<sub>2</sub>H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>NAsCl)<sub>n</sub> zuordnen, noch gelang eine Abtrennung von **20**. Zu analogen Resultaten führt die Umsetzung von **6** mit 2-Fluor-1,3,2-benzodioxarsol bzw. 2-Chlor-1,3,2-benzodioxastibol.

## CAS-Registry-Nummern

**1:** 89201-97-8 / **2a:** 123463-51-4 / **2b:** 123463-52-5 / **3a:** 123463-54-7 / **3b:** 123463-55-8 / **4a:** 123485-64-3 / **4b:** 123463-53-6 / **5a:** 123463-56-9 / **5b:** 123485-65-4 / **5c:** 123463-57-0 / **5d:** 123463-58-1 / **6:** 113748-54-2 / **7:** 123463-62-7 / **8a:** 123463-63-8 / **8b:** 123463-64-9 / **9a:** 123463-65-0 / **9b:** 123463-66-1 / **12:** 123463-70-7 / **13:** 24335-35-1 / **14:** 6069-36-9 / **15:** 123463-72-9 / **16:** 123463-73-0 / **17:** 64918-72-5 / **18:** 123463-59-2 / **19:** 123463-60-5 / **20:** 123463-71-8 / **22:** 123463-61-6 / **23:** 123463-67-2 / **24:** 123463-68-3 / **25:** 123463-69-4 / (tBuNPBr)<sub>2</sub>: 65160-88-5 / (tBuNAsCl)<sub>2</sub>: 62620-11-5 / (tBuNSbCl)<sub>2</sub>: 71428-31-4 / C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>POMe: 3741-36-4 / C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>PNMe<sub>2</sub>: 7114-39-8 / C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>PF: 765-40-2 / C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>PCl: 822-39-9 / o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>POMe: 20570-25-6 / o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>PNMe<sub>2</sub>: 18389-60-1 / o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>PF<sub>2</sub>: 1526-24-5 / o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>PCl: 1641-40-3 / o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>PBr: 3583-02-6 / o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>PMe: 13968-98-4 / o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>SbF: 367-02-2 / o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>AsF: 35153-64-1 / o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>AsCl: 4442-67-5 / o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>SbCl: 4442-68-6 / Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran: 79855-29-1 / 1,2-Ethandiol: 107-21-1

- <sup>1)</sup> 197. Mitteilung: P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 7.  
<sup>2)</sup> A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1321.  
<sup>3)</sup> A. Brandl, P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Ber.* **122** (1989) 419.  
<sup>4)</sup> H. Nöth, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1603.  
<sup>5)</sup> H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Vol. 14, NMR-Spektroskopie: Principles and Progress (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Eds.), Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York 1978.  
<sup>6)</sup> O. J. Scherer, P. Klusmann, *Angew. Chem.* **81** (1969) 743. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 752.  
<sup>7)</sup> R. Jefferson, J. F. Nixon, T. M. Painter, L. Stobbs, R. Keat, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1414.  
<sup>8)</sup> Die elementaranalytischen Daten ließen reines **15** erwarten, was die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten aber nicht bestätigten. Letztere sprechen gegen eine Insertion von **1** in die PCI-Bindung von **14**, da für dieses Insertionsprodukt wesentlich signalärmere NMR-Spektren vorliegen müßten.  
<sup>9)</sup> M. Wieber, N. Baumann, C. Burschka, *Z. Naturforsch., Teil B*, **32** (1977) 1215.  
<sup>10)</sup> G. A. Olah, A. A. Oswald, *Can. J. Chem.* **38** (1960) 1428; H. J. Vetter, H. Strametz, H. Nöth, *Angew. Chem.* **75** (1963) 417; R. Bohra, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **40** (1984) 1150.  
<sup>11)</sup> N. Kuhn, O. J. Scherer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **34** (1979) 888.  
<sup>12)</sup> P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, H. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1633.  
<sup>13)</sup> H. Ederle, Diplomarbeit, Univ. München, 1989.  
<sup>14)</sup> A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3759.  
<sup>15)</sup> R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 136.  
<sup>16)</sup> Es gilt folgende Bezeichnung für die C-Atome des tmp-Ringes:  

$$\text{N}-\overset{1}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2-\overset{2}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{3}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{4}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{5}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2-$$
  
<sup>17)</sup> H. R. Cragg, T. J. Miller, *J. Organomet. Chem.* **217** (1981) 283.  
<sup>18)</sup> Weitere Daten zu den Massenspektren: A. Brandl, *Dissertation*, Univ. München, 1987.  
<sup>19)</sup> H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1460.  
<sup>20)</sup> P. Kölle, Diplomarbeit, Univ. München, 1984.  
<sup>21)</sup> <sup>21a)</sup> R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **96** (1963) 2435. - <sup>21b)</sup> E. Fluck, H. Gross, H. Binder, J. Gloede, *Z. Naturforsch., Teil B*, **21** (1966) 1125.  
<sup>22)</sup> H. J. Lucas, F. W. Mitchell jr., C. N. Scully, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 5491.  
<sup>23)</sup> D. Houlla, M. Sanchez, R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 2368; F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler, C. P. Smith, *Tetrahedron Lett.* **26** (1966) 3053.  
<sup>24)</sup> M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada, F. Mathis, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 773.  
<sup>25)</sup> L. Anschutz, W. Broeker, R. Neher, A. Ohnheisser, *Chem. Ber.* **76** (1943) 218; L. Anschutz, W. Broeker, A. Ohnheisser, *ibid.* **77** (1944) 439.  
<sup>26)</sup> L. Anschutz, H. Walbrecht, *J. Prakt. Chem.* **133** (1932) 65.  
<sup>27)</sup> M. Wieber, J. Otto, *Chem. Ber.* **100** (1967) 974; M. Wieber, W. R. Hoos, *Mh. Chem.* **101** (1970) 776.  
<sup>28)</sup> J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin, A. Cogue, J. B. Robert, J. Verrier, *Org. Magn. Reson.* **3** (1971) 75.  
<sup>29)</sup> <sup>29a)</sup> F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 6276. - <sup>29b)</sup> K. Utvary, V. Gutman, C. Kemanater, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1** (1965) 75.  
<sup>30)</sup> <sup>30a)</sup> F. Kober, W. J. Rühl, *J. Organomet. Chem.* **101** (1975) 57. - <sup>30b)</sup> M. Eisenhut, R. Schmutzler, *Phosphorus* **4** (1974) 73.  
<sup>31)</sup> H. Funk, H. Köhler, *J. Prakt. Chem.* **13** (1961) 322.  
<sup>32)</sup> H. Ederle, Privatmitteilung 1987.  
<sup>33)</sup> H. P. Brown, J. A. Austin, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 2054.  
<sup>34)</sup> O. J. Scherer, W. Gläbel, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3874.

[214/89]

## Notizen / Notes

Beiträge zur Chemie des Bors, 199<sup>1)</sup>

## Reaktionen eines Amino-imino-borans mit Anilin-Derivaten und Carbonsäureamiden

Andreas Brandl, Gilbert Geisberger und Heinrich Nöth\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

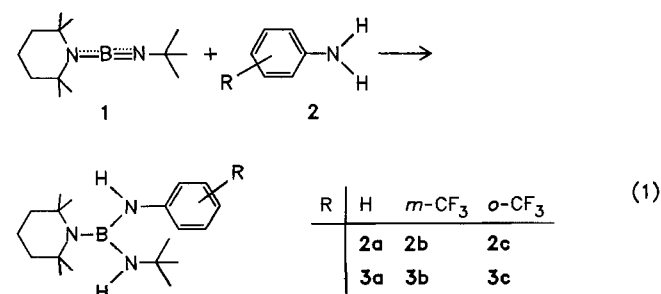
Eingegangen am 9. Juni 1989

**Key Words:** Acetamides, *O,N*-diborated / Borane, acetamido(diamino)- / *N,O*-Borotropy / Borane, anilino(diamino)-**Contributions to the Chemistry of Boron, 199<sup>1)</sup>. – Reactions of an Amino-imino-borane with Anilines and Carboxylic Acid Amides**

The addition of aniline derivatives to (*tert*-butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane (**1**) leading to the mixed triamino-boranes ArNH(Me<sub>3</sub>CNH)Btmp (**2**) (tmp = 2,2,6,6-tetramethylpiperidino) is sterically controlled. Reactions of **1** with acetamide produces *O,N*-diborylated acetimidic acid **4**. On the other

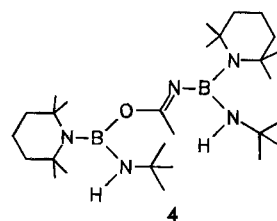
hand, *N*-methylacetamide adds **1** to yield the *N*-borylated *N*-methylacetamide **5a** exclusively. In contrast, *N*-isopropyl- and *N-tert*-butylacetamide form also the *O*-borated isomers (**6b,c**). Their proportion increases with the steric requirements of the *N*-substituent of the acetamide derivative.

Sekundäre Amine reagieren mit Amino-imino-boranen zu gemischt substituierten Tris(amino)boranen<sup>2)</sup>. Bei sehr sperrigen Aminen, wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (tmpH) oder *tert*-Butyl(trimethylsilyl)amin, unterbleibt die Addition<sup>2)</sup>. Bei primären Alkylaminen ist die sterische Reaktionskontrolle weniger ausgeprägt als bei den sekundären Aminen<sup>2)</sup>, bei Verwendung primärer aromatischer Amine jedoch nachweisbar. Nach Gl. (1) erhält man aus Anilin und dem Amino-imino-boran **1** das Anilinobis(amino)boran **3a**. Ebenso schnell addiert sich *m*-(Trifluormethyl)anilin an **1** zu **3b**. Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen läuft die Bildung von **3c** aus **1** und *o*-(Trifluormethyl)anilin etwa 25mal langsamer ab. 2,4,6-Trimethylanilin und 2,6-Diisopropylanilin reagieren nur sehr langsam mit **1**. Dadurch kommt die Dimerisierung von **1** zum Zuge; die gebildeten Produkte konnten nicht voneinander getrennt werden.



Die CF<sub>3</sub>-Gruppe übt keinen erkennbaren induktiven Effekt auf das Bor-Atom aus, da der <sup>11</sup>B-Kern in allen drei Verbindungen **3** gemäß den δ<sup>11</sup>B-Werten gleich gut abgeschirmt ist. Ebenso wenig behindern die CF<sub>3</sub>-Substituenten die Rotation des Tetramethylpiperidino-Liganden.

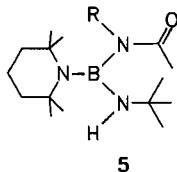
Sterische Effekte könnten aber auch bei der Umsetzung von Carbonsäureamiden mit **1** Reaktionsverlauf und -geschwindigkeit beeinflussen. Mit Acetamid erhält man unabhängig vom Molverhältnis der Reaktionspartner nur die *N,O*-diborylierte Acetimidensäure **4**. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum (64.1 MHz) gestattet wegen der erheblichen Signallbreite keine getrennte Beobachtung der <sup>11</sup>B-NMR-Signale für die BN<sub>2</sub>O- und BN<sub>3</sub>-Gruppe, die ohnehin im praktisch gleichen δ-Bereich (24–27 ppm) liegen sollten. Der Strukturbeleg für **4** beruht auf der Tieffeld-Verschiebung des <sup>13</sup>C-NMR-Signals der Methylgruppe des Acetamids, der Hochfeldverschiebung des Imino-Kohlenstoffsignals<sup>3)</sup> und dem Auftreten von zwei Sätzen von <sup>13</sup>C-NMR-Signalen für die tmp(Me<sub>3</sub>CNH)B-Gruppe, ferner auf dem Vergleich mit NMR-Daten des 3:1-Addukts von **1** an Harnstoff<sup>4)</sup>. <sup>14</sup>N-NMR-Messungen erwiesen sich wegen zu geringer Auflösung der sehr breiten Signale für die Strukturzuordnung als nicht hilfreich, <sup>15</sup>N-Signale ließen sich nicht beobachten.



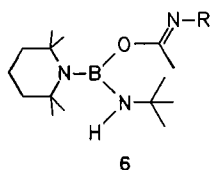
Glatt und rasch erfolgt die Anlagerung von *N*-Methylacetamid an **1**. Es entsteht das gemischte Tris(amino)boran **5a**. Nach Ausweis der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren liegt in dieser Verbindung keine Rotationshinderung um die BN-Bindungsachsen vor, aber auch nicht im Bereich des Säureamid-Fragments, da jeweils nur ein Signal für die CH<sub>3</sub>C- und CH<sub>3</sub>N-Gruppe beobachtet wird. Die Bildung des *O*-borotropen **6a** ist aufgrund der Lage des <sup>13</sup>C-NMR-Signals für die C(O)N-Gruppe auszuschließen.



Erhöhter Raumanspruch des N-Substituenten führt zu einem Isomerenmisch 5/6. So beträgt das Molverhältnis **5b**:**6b** = 50:50 und für **5c**:**6c** = 25:75. Das O-Isomere gewinnt also um so mehr an Gewicht, je sperriger der Substituent R wird. Da die tmp(Me<sub>3</sub>C-NH)B-Gruppe selbst einen erheblichen Raumbedarf hat, die sterischen Zwänge in den Verbindungen **6** aber kleiner sind als in **5**, ist die beobachtete Abhängigkeit der Produktverteilung zwanglos zu verstehen.



R	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>5c</b>
	<b>6a</b>	<b>6b</b>	<b>6c</b>



Eine destillative Trennung der Isomeren **5/6** gelang nicht. Die <sup>11</sup>B-NMR-Spektren enthalten nur ein einziges, allerdings recht breites Signal, analog zu **4**. In den Isomerenmischungen beobachtet man aber jeweils zwei <sup>13</sup>C-NMR-Signale für den ursprünglichen Amid-Kohlenstoff. Mit Δ<sup>13</sup>C = 6.5 bzw. 4.5 ppm für **5b/6b** bzw. **5c/6c** ist der Unterschied zwischen der O=C=N- und der O=C-N-Funktion (Δ<sup>13</sup>C bis 20 ppm) zwar deutlich kleiner als bei rein organischen Verbindungen, aber doch signifikant. Erwähnenswert ist auch, daß das NH-Proton in den Verbindungen **6** im Vergleich mit **5** um etwa 1 ppm entschirmt ist, während die CH<sub>3</sub>C(O)N-Protonen besser abgeschirmt werden.

Nach dem beschriebenen Verfahren sind Amidobis(amino)borane **5** leicht zugänglich, die bisher vor allem durch SiN-Spaltung von N-(Trimethylsilyl)carbonsäureamiden mit geeigneten Borhalogeniden<sup>5</sup> erhalten wurden.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß unter Reinstickstoff durchgeführt. — NMR-Spektren: Jeol FX 90J, Bruker WP 200; Standards: internes TMS (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), externes BF<sub>3</sub>·OR<sub>2</sub> (<sup>11</sup>B), positives Vorzeichen bei Signalen höherer Frequenz als die des Standards. Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. — Massenspektren: Atlas CH 7. — Elementaranalysen: Mikrochemisches Labor des Instituts. — Numerierung der Atome des tmp-Ringes: N—CMe<sub>2</sub>—<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>—<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>—<sup>3</sup>CH<sub>2</sub>—<sup>4</sup>CH<sub>2</sub>—<sup>5</sup>CH<sub>2</sub>—<sup>6</sup>CH<sub>2</sub>—<sup>7</sup>CH<sub>2</sub>—.

**Darstellung der Anilino(tert-butylamino)(tetramethylpiperidino)borane 3:** Zu dem in Hexan gelösten Anilin-Derivat wird das Amino-imino-boran **1**<sup>6</sup> als Hexanlösung unter Rühren getropft, das Hexan i. Vak. nach 1 h entfernt (im Falle von **3c** erst nach 24 h, da erst dann die Umsetzung gemäß <sup>11</sup>B-NMR-Kontrolle beendet war) und der Rückstand aus wenig Pentan umgelöst.

**Anilino(tert-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (3a):** 0.38 g Anilin (4.1 mmol) in 20 ml Hexan, 4.1 mmol **1** in 5 ml Hexan, 30 min Rückfluß, Destillation bei 90°C/10<sup>-3</sup> Torr. Ausb.

0.70 g (55%). — δ<sup>11</sup>B = 25.5. — δ<sup>13</sup>C = 51.7 (C-1,5), 40.2 (C-2,4), 19.2 (C-3), 32.6 (C-6,7), 47.9 (CMe<sub>3</sub>), 30.4 (CMe<sub>3</sub>), 146.3, 128.9, 119.7, 119.0 (Ph).

**(tert-Butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)[3-(trifluormethyl)anilino]boran (3b):** 0.66 g 3-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> in 10 ml Hexan, 0.92 g **1** in 10 ml Hexan (jeweils 4.1 mmol). Ausb. 1.18 g **3b** (74%), Schmp. 95–96°C. — δ<sup>1</sup>H = 1.50 m (2,3,4-H), 1.18 (6,7-H), 1.11 (CMe<sub>3</sub>), 4.80, 2.85 (NH), 8.30, 6.95 (aromat. H). — δ<sup>11</sup>B = 25.9. — δ<sup>13</sup>C = 51.8 (C-1,5), 40.0 (C-2,4), 32.5 (C-6,7), 19.1 (C-3), 48.0 (CMe<sub>3</sub>), 30.5 (CMe<sub>3</sub>), 146.9, 129.3, 121.9, 115.9, 115.6 (aromat. C); Signale für die CF<sub>3</sub>-Gruppe und das ipso-C-Atom des Aromaten waren nicht erkennbar.

C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>BF<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (383.3) Ber. C 62.67 H 8.68 N 10.96  
Gef. C 59.20 H 8.35 N 10.85

**(tert-Butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)[2-(trifluormethyl)anilino]boran (3c):** 0.92 g **1** in 10 ml Hexan, 0.66 g 2-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> in 10 ml Hexan (je 4.1 mol). Aufarbeitung nach 24 h. Umlösen aus 5 ml Pentan. Ausb. 0.92 g **3c** (58%), Schmp. 71–73°C. — δ<sup>1</sup>H = 1.50 m (2,3,4-H), 1.22 (6,7-H), 1.20 (CMe<sub>3</sub>), 5.60, 3.00 (NH), 8.70, 7.40, 6.70 (aromat. H). — δ<sup>11</sup>B = 25.8. — δ<sup>13</sup>C = 51.9 (C-1,5), 40.1 (C-2,4), 32.2 (C-6,7), 19.1 (C-3), 48.1 (CMe<sub>3</sub>), 30.4 (CMe<sub>3</sub>), 145.1, 132.0, 126.4, 121.4, 118.6, 110.0 (aromat. C), 126.1 CF<sub>3</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>BF<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (383.3) Ber. C 62.67 H 8.68 N 10.96  
Gef. C 61.47 H 8.74 N 10.87

**N,O-Bis[(tert-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]acetimidsäure (4):** Zu einer Suspension von 280 mg Acetamid (4.7 mmol) in 10 ml Hexan wird unter Rühren in 5 min eine Lösung von 1.04 g **1** (4.7 mmol) in 10 ml Hexan getropft. Nach 24 h entfernt man Ungelöstes durch Filtration. Der Rückstand des vom Hexan befreiten Filtrats liefert nach Umlösen aus wenig Hexan ein festes Produkt, das bei 10<sup>-2</sup> Torr (Ölbad max. 80°C) sublimiert. Ausb. 0.69 g **4** (52%), Schmp. 59–60°C. — δ<sup>1</sup>H = 1.60 m (2,3,4-H), 1.36, 1.21 s (6,7-H), 1.41, 1.39 (CMe<sub>3</sub>), 6.30, 2.90 (NH), 2.00 (CO). — δ<sup>11</sup>B = 27.2, h<sub>1/2</sub> = 350 Hz. — δ<sup>13</sup>C = 51.7, 51.0 (C-1,5), 39.4, 39.2 (C-2,4), 33.0, 32.4 (C-6,7), 19.2, 17.0 (C-3), 49.1, 48.5 (CMe<sub>3</sub>), 32.7, 31.6 (CMe<sub>3</sub>), 26.0 (CH<sub>3</sub>CO), 152.0 (CH<sub>3</sub>CO).

C<sub>28</sub>H<sub>59</sub>B<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O (503.4) Ber. C 66.80 H 11.81 N 13.91  
Gef. C 65.95 H 11.50 N 13.19

Molmasse 281 (MS) [M<sup>+</sup> — tmpBNCMe<sub>3</sub>]; 498 (kryoskop. in Benzol)

**(tert-Butylamino)(N-methylacetamido)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (5a):** Zu einer Lösung von 1.25 g **1** (5.6 mmol) in 20 ml Hexan tropft man unter Rühren in 5 min eine Suspension von 410 mg N-Methylacetamid in 15 ml Hexan. Nach 12 h wird das Lösungsmittel von der klaren Lösung i. Vak. entfernt und der Rückstand aus 5 ml Pentan umgelöst. Ausb. 1.04 g **5a** (63%), Schmp. 51–53°C. — δ<sup>1</sup>H = 1.45 m (2,3,4-H), 1.19 (6,7-H), 1.07 (CMe<sub>3</sub>), 3.00 (NH), 2.85 (NMe), 2.15 (CMe). — δ<sup>11</sup>B = 27.6, h<sub>1/2</sub> = 125 Hz. — δ<sup>13</sup>C = 53.1 (C-1,5), 38.4 (C-2,4), 32.7 (C-6,7), 50.0 (CMe<sub>3</sub>), 16.1 (C-3), 32.0 (CMe<sub>3</sub>), 35.7 (NMe), 30.9 [C(O)Me], 172.7 (CO). C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>BN<sub>3</sub>O (295.3) Ber. C 65.08 H 11.61 N 14.23  
Gef. C 63.92 H 11.52 N 14.08  
Molmasse 295 (MS, <sup>11</sup>B)

**(tert-Butylamino)(N-isopropylacetamido)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (5b) und (tert-Butylamino)[1-(isopropylimino)ethoxy](2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (6b):** Wie vorstehend bringt man 260 mg N-Isopropylacetamid mit 0.55 g **1** (je 2.5 mmol) in 30 ml Hexan zur Reaktion. Nach 2 h wird das Hexan i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand destilliert bei 90°C/10<sup>-2</sup> Torr. Ausb. 0.56 g **5b/6b**-Gemisch; Molverhältnis 1:1 gemäß <sup>1</sup>H-NMR. — δ<sup>1</sup>H = 1.5 m (2,3,4-H), 1.19 (6,7-H), 1.26, 1.34 (CMe<sub>3</sub>), 2.88, 3.72 (NH), 2.15, 1.67 (=CMe), 3.30 sept, 4.24 sept (CHMe<sub>2</sub>), 1.07 d,

1.20 d (CHMe<sub>2</sub>). —  $\delta^{11}\text{B} = 25.4$ ,  $h_{1/2} = 240$  Hz. —  $\delta^{13}\text{C} = 52.0$ , 51.5 (C-1,5), 38.8, 38.1 (C-2,4), 32.7, 32.4 (C-6,7), 17.5, 17.2 (C-3), 157.5, 151.1 (=C $\setminus$ ), 48.8, 46.2 (CHMe<sub>2</sub>), 24.7, 24.5 (CHMe<sub>2</sub>), 24.2, 26.7 (CMe). Bei den Doppelzahlen bezieht sich die erste Zahl jeweils auf **5b**, die zweite auf **6b**.

C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>BN<sub>3</sub>O (323.3) Ber. C 66.87 H 11.85 N 13.00  
Gef. C 66.90 H 11.70 N 12.82  
Molmasse 323 (MS, <sup>11</sup>B)

(*N*-*tert*-Butylacetamido)(*tert*-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**5c**) und (*tert*-Butylamino)[1-(*tert*-butylimino)ethoxy](2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**6c**): Darstellung wie bei **5b/6b** aus 0.55 g **1** und 0.29 g *N*-*tert*-Butylacetamid (je 2.5 mmol), Sdp. 80 °C/10<sup>-3</sup> Torr. Ausb. 0.63 g **5c/6c**-Gemisch (75%) im Molverhältnis 1:3. —  $\delta^1\text{H} = 1.5$  m (2,3,4-H), 1.22 (6,7-H), 1.34 (CMe<sub>3</sub>), 2.61, 3.49 (NH), 2.23, 1.79 (CMe), 1.29 (NCMe<sub>3</sub>). —  $\delta^{11}\text{B} = 25.8$ ,  $h_{1/2} = 290$  Hz. —  $\delta^{13}\text{C} = 52.7$ , 52.1 (C-1,5), 38.6, 37.2 (C-2,4), 32.6, 31.3 (C-6,7), 17.3, 16.2 (C-3), 48.7, 48.9 (CMe<sub>3</sub>), 32.6, 31.0 (CMe<sub>3</sub>), 156.5, 152.0 (=C $\setminus$ ), 51.8, 51.2 (NCMe<sub>3</sub>), 20.6, 26.3 (NCMe<sub>3</sub>), 20.7, 26.3 (CMe). Bei Doppelzahlen bezieht sich die erste jeweils auf **5c**, die zweite auf **6c**. Bei einfachen Zahlen sind die Signale breiter. Der

$\delta$ -Wert dürfte dann auf **6c**, das in dreifachem Überschuß im Vergleich zu **5c** vorliegt, zutreffen.

C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>BN<sub>3</sub>O (337.3) Ber. C 67.66 H 11.95 N 12.46  
Gef. C 65.75 H 11.85 N 12.63  
Molmasse 337 (MS, <sup>11</sup>B)

#### CAS-Registry-Nummern

**1**: 89201-97-8 / **2**, **R** = H: 62-53-3 / **2**, **R** = 3-CF<sub>3</sub>: 98-16-8 / **2**, **R** = 2-CF<sub>3</sub>: 88-17-5 / **3a**: 99493-06-8 / **3b**: 122171-20-4 / **3c**: 122171-24-8 / **4**: 122171-21-5 / **5a**: 122171-22-6 / **5b**: 122171-25-9 / **5c**: 122171-26-0 / **6b**: 122171-23-7 / **6c**: 122171-27-1 / Acetamid: 60-35-5 / *N*-Methylacetamid: 79-16-3 / *N*-Isopropylacetamid: 1118-69-0 / *N*-*tert*-Butylacetamid: 762-84-5

<sup>1)</sup> 198. Mitteilung: A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* **123** (1990) 53, voranstehend.

<sup>2)</sup> A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3759.

<sup>3)</sup> H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart 1983.

<sup>4)</sup> G. Geisberger, *Dissertation*, Univ. München, 1989.

<sup>5)</sup> A. Meller, W. Maringgele, *Chem. Ber.* **111** (1978) 538.

<sup>6)</sup> H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1460.

[179/89]

# Diphosphabicyclobutane

Edgar Niecke\*, Hans Jürgen Metternich und Rainer Streubel

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 1. September 1989

**Key Words:** Diphosphabicyclobutanes / Valence isomerization

## Diphosphabicyclobutanes

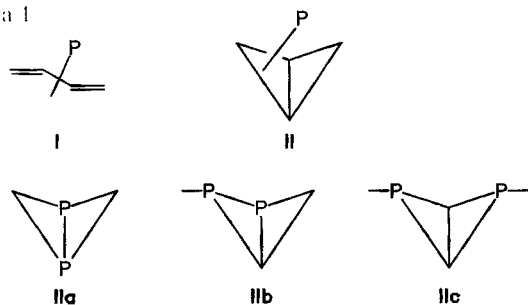
Two isomeric diphosphabicyclobutanes (**5**, **11**) are obtained by treatment of the phosphalkenes  $X-P=C(Ph)Tms$  (**1a**) and  $X-P=CTms_2$  (**1b**) ( $X = \text{halogen}$ ;  $Tms = \text{trimethylsilyl}$ ) with **2**, Mg, or Na. Both syntheses proceed by coupling of two phosphalkene units affording, however, two different diphosphabutadiene intermediates. **4** and **10** readily undergo isomerization reactions to form the diphosphabicyclobutanes. Irradiation of the phosphalkenes  $Cp^*-P=C(Ph)Tms$  (**12a**) and

$Cp^*-P=CTms_2$  (**12b**) ( $Cp^* = C_5Me_5$ ) gives rise to a different reaction pathway. Dimerization of **12a**, followed by homolytic cleavage of the  $Cp^*-$ phosphorus bond and intramolecular recombination produces the butterfly compound **5**, whereas homolytic cleavage of the  $Cp^*-$ element bond in **12b**, followed by rearrangement and intermolecular recombination, affords the diphosphabicyclobutane **11**.

Butadiene I, in denen ein oder mehrere Kohlenstoff-Atome durch Fragmente des zweifach koordinierten Phosphors ersetzt sind, sind von aktuellem Interesse<sup>1)</sup>. Dies gilt gleichermaßen für ihre Valenzisomeren vom Phosphabicyclobutan-Typ II, die mit zunehmender Phosphor-Substitution energetisch bevorzugt gebildet werden sollten<sup>2)</sup>.

Um so mehr überrascht es, daß in der Reihe der Diphosphabutadiene die Existenz aller möglichen Isomeren bewiesen ist<sup>3)</sup>, hingegen die bicyclischen Isomere IIa–c bislang unbekannt sind<sup>4)</sup>.

Schema 1



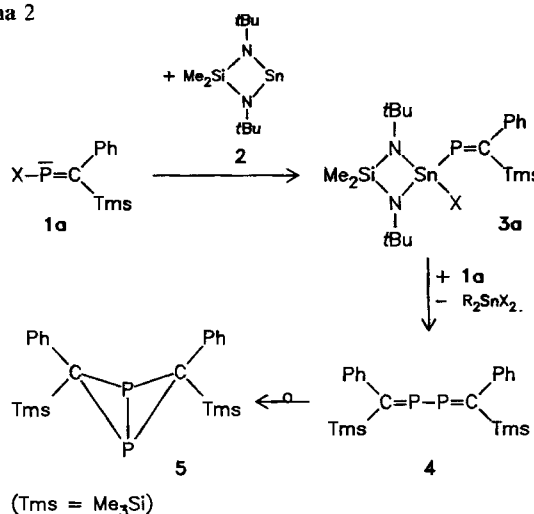
Wir berichten hier über die Bildung von IIa, b durch Valenzisomerisierung der entsprechenden Diphosphabutadiene.

Durch Umsetzung der Halogen-substituierten Phosphalkene **1a**, **b** mit 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ<sup>2</sup>-diazasilastannetin<sup>5)</sup> (**2**) werden überraschenderweise zwei isomere Diphosphabicyclobutan-Systeme (**5**, **11**) als stabile Endprodukte der Reaktion erhalten, deren Bildung aufgrund einer <sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle des Reaktionsablaufes wie folgt erklärt werden kann: 1-Brom-2-phenyl-2-trimethylsilylphosphaethen (**1a**), reagiert mit dem Diazasilastannetin **2** unter oxidativer Addition des Zinns zu **3a**<sup>6)</sup>. Ein derartiges Reaktionsverhalten von Phosphalkenen mit reaktiver P–X-Bindung gegenüber Übergangsmetallen wurde bereits mehrfach beobachtet<sup>7)</sup>. Andererseits verlaufen auch die Umsetzungen von Chlorphosphanen mit **2**<sup>8)</sup> über eine oxidative Addition der P–X-Bindung an das Metall<sup>9)</sup>. Durch Reaktion eines weiteren Äquivalents **1a** entsteht durch reduktive Kopplung zweier Phosphalken-Fragmente dann das 2,3-Diphosphabutadien **4**<sup>10)</sup>, das bei –80 °C

innerhalb weniger Stunden vollständig zum 1,3-Diphosphabicyclobutan **5** isomerisiert.

Bemerkenswert für das Zwischenprodukt **3a** ist der große Betrag von <sup>1</sup>J(P,Sn) [1884.9 Hz und 1972.5 Hz (<sup>117</sup>Sn/<sup>119</sup>Sn)] im Vergleich mit bislang bekannten Verbindungen niederkordinierten Phosphors<sup>11)</sup>.

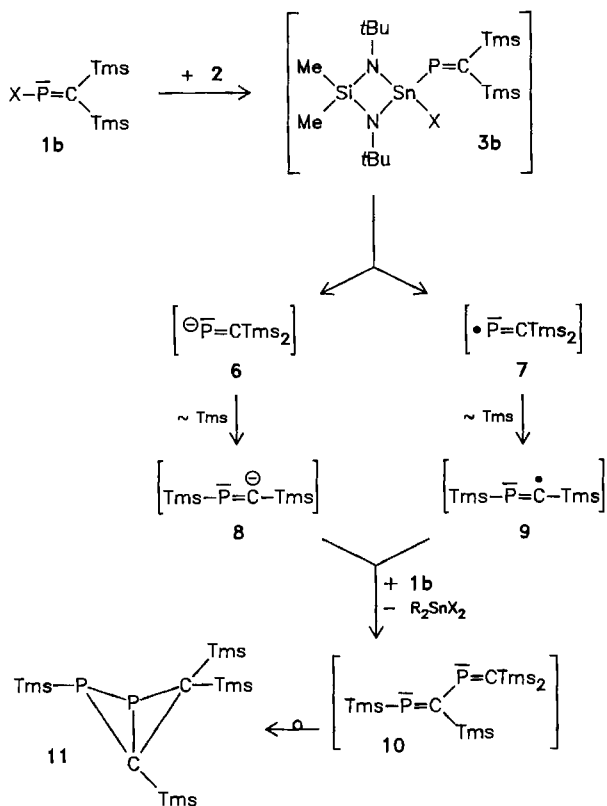
Schema 2



Überraschend verläuft die Reaktion des 1-Chlor-2,2-bis(trimethylsilyl)phosphaethens **1b** mit **2**. Als erster Schritt der Reaktion wird, in Analogie zur Synthese von **3a**, ebenfalls eine Addition der P–X-Einfachbindung an die Zinn-Verbindung angenommen. Durch Umsetzung mit *tert*-Butyldichlorphosphan konnte die Existenz eines solchen Intermediates **3b** indirekt nachgewiesen werden<sup>12)</sup>. Die Bildung des bicyclischen Systems **11** kann durch hetero- bzw. homolytische Spaltung der P–Sn-Bindung in **3b** und dem Durchlaufen zweier ionischer bzw. radikalischer Zwischenstufen (**6–9**) plausibel gemacht werden (Schema 3, Weg A bzw. Weg B). Bisher ist uns allerdings weder der Nachweis dieser Intermediate, noch des daraus resultierenden 1,3-Diphosphabutadiens **10** gelungen.

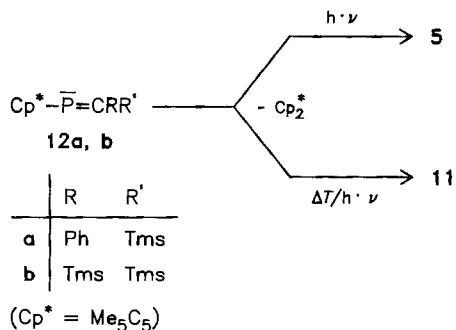
Die Interpretation des Reaktionsverlaufes steht jedoch in Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei der Umsetzung von **2** mit *meso*-1,2-Dihalogenalkanen<sup>13</sup> sowie der ungewöhnlichen Synthese von 1,3-Diphosphabutadienen aus einem Phosphaalkin<sup>14</sup>.

Schema 3



Die Verwendung anderer Reduktionsmittel, wie Magnesium oder Natrium, führt ebenfalls ausschließlich zu den Diphosphabicyclobutanen **5** bzw. **11**<sup>15</sup>.

Schema 4



Ein weiterer Weg zu den bicyclischen Verbindungen **5** und **11** ist der thermisch oder photochemisch induzierte Zerfall der Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Phosphaalkene **12a, b**. Für den photochemischen Zerfall<sup>16</sup> von 1-(Pentamethylcyclopentadienyl)-2-phenyl-2-(trimethylsilyl)phosphaethen (**12a**) wird ähnlich der Reaktion von entsprechend substituierten Diphosphenen<sup>17</sup> eine Cyclisierung<sup>18</sup> mit nachfolgender radikalischer 1,3-Eliminierung angenommen.

Im Gegensatz dazu wird sowohl in der thermisch, wie auch photochemisch induzierten Reaktion von 1-(Pentamethylcyclopenta-

dienyl)-2,2-bis(trimethylsilyl)phosphaethen (**12b**)<sup>7</sup> die Bildung des 1,2-Diphosphabicyclobutans **11** beobachtet, wobei die Umsetzung über zwei radikalische Zwischenstufen (siehe Schema 3) verlaufen sollte.

Die Konstitution von **11** als ein 1,2-Diphosphabicyclobutan ergibt sich aus der beobachteten AB-Struktur des <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums [δ = -120.2 und -163.2 (d, J = 240.9 Hz)], wobei der hochfeldverschobene Phosphor-Kern dem Brückenkopf-P-Atom zugeordnet wird. Im Gegensatz gibt sich das symmetrische Isomer **5** mit zwei Phosphor-Atomen in der Brücke in einer Resonanzabsorption bei δ = -219 zu erkennen. Ähnliche Verschiebungswerte werden auch für Triphospha- und Tetraphosphabicyclobutan-Derivate beobachtet<sup>2</sup>. Bemerkenswert ist die starke Tieffeldverschiebung der „wing-tip“-Kohlenstoff-Atome in **5** [δ = 66.1 (t, J = 59.7 Hz)], während die δ<sup>13</sup>C-Werte von **11** mit den chemischen Verschiebungen in Phosphiranen und Diphosphiranen vergleichbar sind<sup>19</sup>. Neben den <sup>31</sup>P-, <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten belegen die hochaufgelösten Massenspektren sowie die korrekten Elementaranalysen die Zusammensetzung der vorgestellten Verbindungen.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

### Experimenteller Teil

**2,4-Diphenyl-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-diphosphabicyclo[1.1.0]butan (5).** — *Methode 1:* Zu einer Lösung von 0.95 g (3 mmol) **2** in 10 ml Pentan werden bei -20°C 1.64 g (6 mmol) **1a** getropft. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei dieser Temp. gerührt, auf Raumtemp. erwärmt und weitere 12 h gerührt. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Diethylether/Pentan werden 0.83 g (36%) **5** als farblose Nadeln erhalten.

*Methode 2:* 0.49 g (20 mmol) Magnesium-Späne bzw. 0.45 g (20 mmol) Natrium-Staub werden in 30 ml Diethylether mit 10.92 g (40 mmol) **1a** 6 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml Pentan aufgenommen und das ausgefallene Magnesiumchlorid abgetrennt. Die Kristallisation aus Diethylether/Pentan liefert **5** in 42- bzw. 25proz. Ausb.

*Methode 3:* Eine Lösung von 3.28 g (10 mmol) **12a** in 250 ml Diethylether wird 20 h bei 15°C belichtet (Quecksilber-Dampflampe Hanau TQ 150/Falling-Film-Reaktor). Anschließend werden alle bei 30°C flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Methylenchlorid umkristallisiert (Ausb. 7%).

Schmp. 148°C. — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -219.5 (s). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 138.9 (s, C-1), 131.9 (s, C-2), 127.7 (s, C-3), 125.3 (s, C-4), 66.1 (t, J = 59.7 Hz, C wing-tip), -1.9 (t, J = 4 Hz, SiCH<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.0 (m, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 0.2 (s, 18H, SiCH<sub>3</sub>). — MS (70 eV): m/z (%) = 386 (75) [M<sup>+</sup>], 313 (3.4) [M<sup>+</sup> - SiMe<sub>3</sub>], 266 (2.7) [M<sup>+</sup> - PCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 208 (30) [M<sup>+</sup> - P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 178 (29) [PCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 73 (100) [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>] und weitere Fragmente.

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (386.3) Ber. C 62.12 H 7.31 Gef. C 61.24 H 7.14

**2,3,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,2-diphosphabicyclo[1.1.0]butan (11).** — *Methode 1:* 2.69 g (12 mmol) **1b** werden in 30 ml Pentan gelöst und bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 0.95 g (3 mmol) **2** in 1 ml Pentan versetzt. Es wird weitere 4 h gerührt, der Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die destillative Trennung ergibt 0.18 g (16%) eines gelben Öls.

*Methode 2:* In 20 ml Diethylether werden 7.78 g (34.7 mmol) **1b** und 0.42 g (17.4 mmol) Magnesium-Späne zusammengegeben und 15 h zum Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Magnesiumchlorid

wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die destillative Trennung liefert 3.53 g (54%) **11**.

**Methode 3:** In 20 ml Toluol werden 5.67 g (17.5 mmol) **12b** 5 h zum Rückfluß erhitzt oder 6 h mit einer Quecksilber-Dampflampe (Hanau TQ 150) bestrahlt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand destillativ aufgearbeitet (Ausb. 12 bzw. 8%).

Sdp.  $80^{\circ}\text{C}/10^{-4}$  Torr. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -120.2$  und  $-160.2$  (d,  $J = 240.9$  Hz). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_8]$  THF):  $\delta = 20.8$  (dd,  $J = 77.6$  und  $28.6$  Hz, C-4),  $20.2$  (dd,  $J = 78.9$  und  $38.2$  Hz, C-3),  $4.2$  (dd,  $J = 26.1$  und  $2.2$  Hz,  $\text{PSiCH}_3$ ),  $2.6$  (d,  $J = 5.1$  Hz, 4-SiCH<sub>3</sub>),  $1.9$  (d,  $J = 5.8$  Hz, 3-SiCH<sub>3</sub>),  $1.6$  (t,  $J = 8.1$  Hz, 4-SiCH<sub>3</sub>). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.8$  (s, 9H,  $\text{CSiCH}_3$ ),  $0.29$  (d,  $J = 0.8$  Hz, 9H,  $\text{CSiCH}_3$ ),  $0.27$  (d,  $J = 0.9$  Hz, 9H,  $\text{CSiCH}_3$ ),  $0.17$  (dd,  $J = 1.8$  und  $0.6$  Hz, 9H,  $\text{PSiCH}_3$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 378 (49) [ $\text{M}^+$ ], 363 (17) [ $\text{M}^+ - \text{Me}$ ], 305 (43) [ $\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$ ], 147 (25) [ $\text{PPCSiMe}_3^+$ ], 73 (100) [ $\text{SiMe}_3^+$ ] und weitere Fragmente.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{Si}_4$  Ber. 378.1369 Gef. 378.1377 (MS)

*1-(Pentamethylcyclopentadienyl)-2-phenyl-2-(trimethylsilyl)phosphaethen (12a):* Eine Suspension von 2.55 g (18 mmol) Pentamethylcyclopentadienyllithium in 50 ml Petrolether (Siedebereich  $40-60^{\circ}\text{C}$ ) wird unter starkem Rühren mit einer Lösung von 4.92 g (18 mmol) **1a** in 10 ml Petrolether (Siedebereich  $40-60^{\circ}\text{C}$ ) versetzt. Es wird weitere 12 h gerührt, das ausgefallene Lithiumchlorid abfiltriert und der orange Rückstand destillativ aufgearbeitet.

Sdp.  $90-92^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  Torr. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 285.9$  (s). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 192.1$  (d, 86.1 Hz, P=C),  $142.7$  (d,  $J = 14.2$  Hz, C-1),  $128.5$  (s, C-2),  $127.6$  (s, C-3),  $126.2$  (s, C-4),  $124.0$  [d,  $J = 8.5$  Hz,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ],  $12.5$  [d,  $J = 4$  Hz,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ],  $0.3$  (d,  $J = 8.9$  Hz,  $\text{SiCH}_3$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.0$  (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $1.6$  [d,  $J = 2$  Hz, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ],  $0.1$  (d,  $J = 2$  Hz, 9H,  $\text{SiCH}_3$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 328 (3) [ $\text{M}^+$ ], 193 (10) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{Me}_5$ ], 135 (14) [ $\text{C}_5\text{Me}_5^+$ ], 134 (12) [ $\text{C}_5\text{Me}_5^+ - \text{H}$ ], 119 (11) [ $\text{C}_5\text{Me}_5^+ - \text{CH}_4$ ], 77 (3) [ $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ], 73 (100) [ $\text{SiMe}_3^+$ ] und weitere Fragmente.

$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{PSi}$  (328.3) Ber. C 73.11 H 8.90 Gef. C 72.97 H 8.76

CAS-Registry-Nummern

**1a** (X = Br): 82101-81-3 / **1b** (X = Cl): 79454-85-6 / **2**: 54724-62-8 / **3a** (X = Br): 123858-37-7 / **3b** (X = Cl): 123858-40-2 / **4**: 97064-86-3 / **5**: 123858-38-8 / **10**: 123858-41-3 / **11**: 123858-42-4 / **12a**: 123858-43-5 / **12b**: 100082-32-4 / *t*Bu(Cl)PP = CTms<sub>2</sub>: 123858-39-9

<sup>1)</sup> Übersicht: R. Appel, F. Knoll, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **33** (1989) 259.

<sup>2)</sup> Triphosphabicyclobutane: R. Appel, B. Niemann, M. Nieger, *Angew. Chem.* **100** (1988) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 957; E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 945. — Tetraphosphabicyclobutane: E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* **94** (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 544; P. Jutzi, T. Wippermann, J.

*Organomet. Chem.* **287** (1985) C5; E. Fluck, R. Riedel, H. D. Hansen, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **551** (1987) 85.

<sup>3)</sup> 1,2-Diphosphabutadiene: W. Schuhn, *Dissertation*, Univ. Bonn, 1987. — 1,3-Diphosphabutadiene: R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* **116** (1983) 938. — 1,4-Diphosphabutadiene: R. Appel, V. Barth, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 1923. — 2,3-Diphosphabutadiene: R. Appel, U. Kündgen, F. Knoch, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1352.

<sup>4)</sup> Die Existenz eines solchen Strukturtyps **IIa** konnte kürzlich erstmals als Zirconium-Komplex stabilisiert werden: P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 764.

<sup>5)</sup> M. Veith, *Angew. Chem.* **87** (1975) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 263.

<sup>6)</sup>  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 329$  [ $J(\text{P}^{117}\text{Sn}^{119}\text{Sn}) = 1884.9$  Hz und  $1972.5$  Hz]. — 4-Brom-1,3-bis(*tert*-butyl)-2,2-dimethyl-4-[phenyl(trimethylsilyl)methylenphosphino]-1,3,2,4λ<sup>4</sup>-diazasilastannetidin (**3a**) disproportioniert bei  $22^{\circ}\text{C}$  innerhalb von ca. 2 h unter Bildung des 2,3-Diphosphabutadiens **4**.

<sup>7)</sup> D. Gudat, E. Niecke, B. Krebs, M. Dartmann, *Chimia* **39** (1985) 277; D. Gudat, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 10; D. Gudat, M. F. Meidine, J. F. Nixon, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, im Druck.

<sup>8)</sup> M. Veith, M. Grosser, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **513** (1984) 89; M. Veith, V. Huch, J. P. Majoral, G. Bertrand, G. Manuel, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 4219.

<sup>9)</sup> Die Reaktion von **2** mit  $\text{PCl}_3$  sowie  $\text{RPCL}_2$  unter oxidativer Addition der P-X-Bindung an das zweiwertige Zinn-Atom konnte bislang nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Mit Synthese der Additionsverbindung **3a** wurde dieses Reaktionsverhalten nun bestätigt.

<sup>10)</sup> 2,4-Diphenyl-2,4-bis(trimethylsilyl)-2,3-diphosphabutadien (**4**):  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 299$ .

<sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> Kopplungskonstanten in dieser Größenordnung wurden bislang als Indiz für eine Sn- $\text{P}$ - $\pi$ -Bindungen angeführt: C. Couret, J. Escudie, J. Satge, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 8280. — <sup>11b)</sup> Die Größe von  $^1J(\text{Sn},\text{P})$ -Kopplungen in Diphosphenen beträgt 600–850 Hz: E. Niecke, O. Altmeyer, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>12)</sup> Durch Kopplung des Phosphaalken-Fragmentes in **3b** mit dem Dichlorphosphan entsteht, wie erwartet, das entsprechende 1,2-Diphosphapropen [*t*Bu(Cl)P<sub>a</sub>-P<sub>b</sub>=CTms<sub>2</sub>]. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von 1-*tert*-Butyl-1-chlor-3,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-diphosphapropen [ $\delta = 96.4$  (P<sub>a</sub>) und  $403.4$  (P<sub>b</sub>) (d,  $J = 230.5$  Hz)] stehen in Einklang mit den Daten ähnlicher Verbindungen: R. Appel, G. Bruder, persönliche Mitteilung.

<sup>13)</sup> M. Veith, A. Müller, *J. Organomet. Chem.* **342** (1988) 295.

<sup>14)</sup> A. M. Arif, A. R. Barron, A. H. Cowley, S. W. Hall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 171.

<sup>15)</sup> Während der Reaktion des Phosphaalkens **1a** mit den beiden angeführten Reduktionsmitteln läßt sich, in Analogie zur Umsetzung mit **2**, ebenfalls die Entstehung der 2,3-Diphospho-1,3-butadien-Zwischenstufe **4** NMR-spektroskopisch nachweisen.

<sup>16)</sup> Das durch Umsetzung von **1a** mit  $\text{LiCp}^*$  synthetisierte 1-(Pentamethylcyclopentadienyl)-2-phenyl-2-trimethylsilylphosphaethen (**12a**) weist sich durch eine bemerkenswerte thermische Stabilität aus, so daß nur auf photochemischem Weg eine Reaktion zu **5** beobachtet wird.

<sup>17)</sup> P. Jutzi, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **333** (1987) C18.

<sup>18)</sup> Das intermediär entstehende (2+2)-Cycloadditionsprodukt kann durch NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung nachgewiesen werden.

<sup>19)</sup> E. Niecke, M. Leuer, M. Nieger, *Chem. Ber.* **122** (1989) 453; M. Baudler, *Z. Naturforsch., Teil B.* **33** (1978) 1208.

[272/89]

# Cyclische Natrium- und Kalium-(fluorsilyl)phosphide – Synthesen und Kristallstrukturen

Mbolatiana Andrianarison, Dietmar Stalke und Uwe Klingebiel\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 11. September 1989

**Key Words:** (Fluorsilyl)phosphides, cyclic / Heterocycles, eight-membered / Phosphides, alkali

## Cyclic Sodium and Potassium (Fluorsilyl)phosphides – Syntheses and Crystal Structures

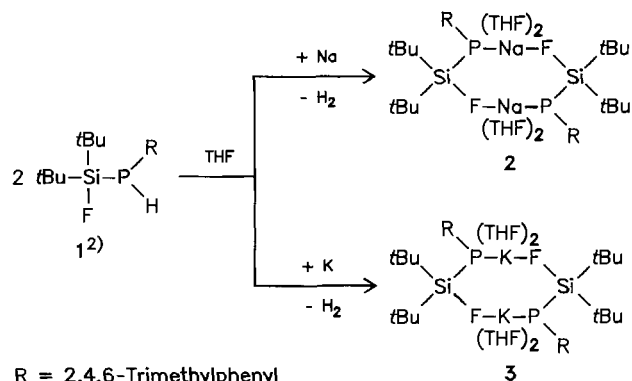
(Di-*tert*-butylfluorsilyl)(mesityl)phosphine (**1**) reacts with sodium or potassium to give the alkali compounds [(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiFM(THF)<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**2**: M = Na; **3**: M = K). The

crystal structures of the eight-membered rings **2** and **3** have been determined.

Lithium-Verbindungen von (Fluorsilyl)phosphanen wurden erstmals 1988 isoliert<sup>1,2</sup>. In den bisher untersuchten acyclischen Phosphiden ist Lithium an Phosphor gebunden, in den cyclischen an Phosphor und Fluor. Die koordinative Absättigung des Lithiums wird durch Donormoleküle wie THF, Tetramethylethyldiamin oder Pentamethyldiethylentriamin erreicht. Den bekannten lithiierten (Fluorsilyl)phosphanen gemeinsam ist eine lange Si–F- und ungewöhnlich kurze Si–P-Bindung, die sicher Doppelbindungsanteile enthält.

Wir stellen hier die Synthese und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse der ersten Natrium- und Kalium-(fluorsilyl)phosphide vor. (Di-*tert*-butylfluorsilyl)phosphan (**1**) reagiert mit elemen-

tares Natrium oder Kalium in THF exotherm zu den Phosphiden **2** bzw. **3**.



Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]

	<b>2</b> (M = Na)	<b>3</b> (M = K)
Si(1)–P(1)	216.3(1)	217.1(1)
Si(1)–F(1)	165.5(1)	166.1(1)
F(1)–M	238.3(2)	264.3(1)
M...H	271.1	293.1
M–P(1)	289.0(1)	323.0(1)
M...P(1)	326.8(1)	361.9(2)
Si(1)–P(1)–M	140.9(1)	127.4(1)
M–F(1)–Si(1)	107.2(1)	112.7(1)
P(1)–M–F(1a)	157.8(1)	133.3(1)
Winkelsumme an P	359.0	360.0

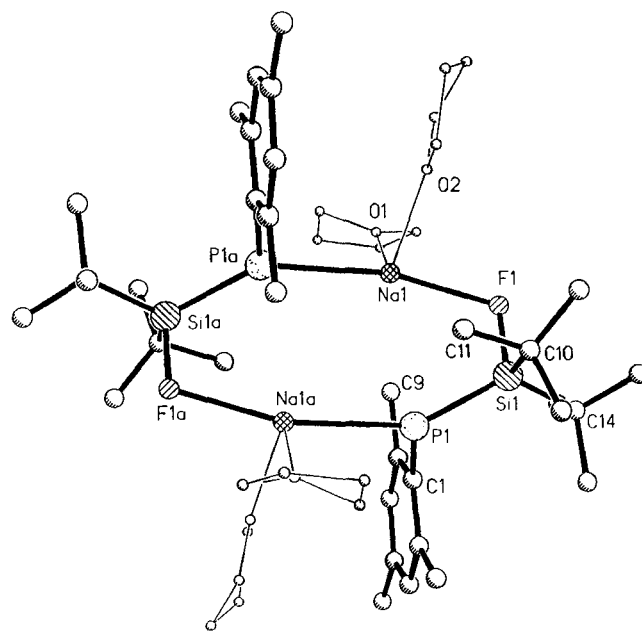
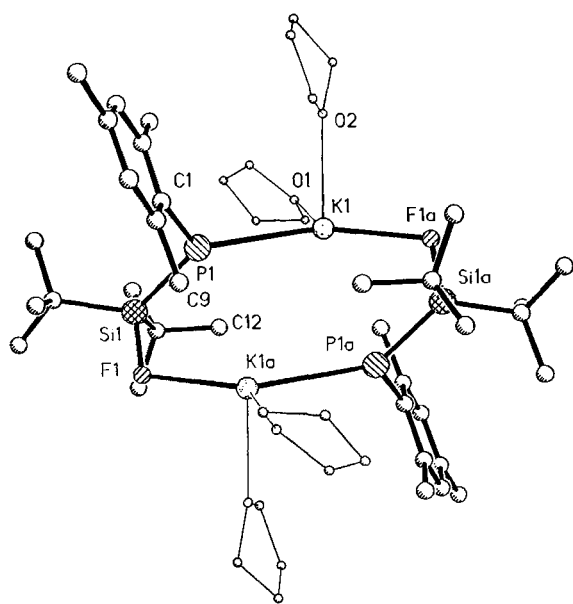


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall

Im Gegensatz zur analogen monomeren acyclischen Lithium-Verbindung, in der Lithium mit dem Phosphor-Atom und drei THF-Molekülen koordiniert ist<sup>2</sup>, bilden **2** und **3** cyclische Dimere. Im Schwerpunkt der Achtringe (Abb. 1 und 2) befindet sich jeweils ein kristallographisches Inversionszentrum.

In beiden Strukturen bestehen eindeutige Alkalimetall–Fluor-Wechselwirkungen (238.3 pm in **2** und 264.3 pm in **3**). Darüber hinaus ist jedes Alkalimetall mit einem Phosphor-Atom und 2 THF-Molekülen verbunden. Der nichtbindende P...M-Abstand über den Ring ist in den Phosphiden **2** und **3** um ca. 38 pm größer als der bindende (Tab. 1). Auffallend kurz sind die Si–P-Bindungen<sup>1</sup> von 216.3 pm in **2** und 217.1 pm in **3**. Die Alkalimetall–Fluor-Wechselwirkungen bewirken eine Lockerung der Silicium–Fluor-Bindung, erkennbar an den relativ großen Si–F-Ab-

Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall

ständen. Die Phosphor-Atome besitzen eine trigonal-planare Umgebung, was aus der jeweiligen Winkelsumme ersichtlich ist.

Die Koordination der Metalle in **2** und **3** ist ungewöhnlich niedrig. Die in beiden Verbindungen gefundenen, vergleichsweise kurzen Abstände<sup>3)</sup> zwischen dem Alkalimetall und den Methyl-Wasserstoff-Atomen an C11 (**2**) und C12 (**3**) bieten hierfür eine Erklärung.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Humboldt-Stiftung* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

NMR: 30proz. Lösungen in  $C_6D_6$  mit TMS bzw.  $C_6F_6$  als int. Standard; Bruker AM-250.

**2**: 0.01 mol **1**<sup>2)</sup> in 15 ml Toluol und 5 ml THF werden bei Raumtemp. mit 0.01 mol Natrium versetzt. Anschließend werden 0.01 mol Styrol zum Reaktionsgemisch getropft. In exothermer Reaktion entsteht ein Niederschlag, der durch Zugabe von THF gelöst wird. Unter Kühlen auf 5°C werden farblose Kristalle von **2** erhalten; Ausb. 60%. — <sup>1</sup>H-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 1.19 (CMe<sub>3</sub>), 1.46 <[O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>>, 2.14 (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>), 2.83 (4-MeC<sub>6</sub>), 3.54 <[O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>>, 7.0 (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 21.41 (4-CC<sub>6</sub>), 24.80 (SiC, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 18.66, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.51 Hz), 25.70 (OC<sub>2</sub>C<sub>2</sub>), 27.54 (2,6-C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.24 Hz), 29.39 (SiCC<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 4.11 Hz), 67.94 (OC<sub>2</sub>C<sub>2</sub>), 144.74 (CP, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.5, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 3.99 Hz), 140.6, 132.4, 128.6 (C<sub>6</sub>). — <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = 9.47 (<sup>2</sup>J<sub>PF</sub> = 42.6 Hz). — <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta$  = 44.8 (J<sub>SiF</sub> = 339.9, J<sub>SiP</sub> = 89.1 Hz). — <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = -196.6.

**3**: Die Darstellung von **3** erfolgt analog der von **2** aus **1** und Kalium ohne Zugabe von Styrol. **3** bildet gelbe Kristalle; Ausb. 70%. — <sup>1</sup>H-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 1.23 (CMe<sub>3</sub>), 1.39 <[O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>>, 2.19 (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>), <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 0.7 Hz), 2.80 (4-MeC<sub>6</sub>), 3.49 <[O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>>, 7.00 (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 21.04 (4-CC<sub>6</sub>), 24.85 (SiC, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 19.14, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.42 Hz), 25.64 (OC<sub>2</sub>C<sub>2</sub>), 27.84 (2,6-C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.24 Hz), 29.38 (SiCC<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 4.35 Hz), 67.76 (OC<sub>2</sub>C<sub>2</sub>), 128.19 (C<sub>6</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 1.13 Hz), 132.65 (C<sub>6</sub>), 142.49 (CP, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 46.76, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 2.25 Hz), 144.82 (C<sub>6</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.1, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 4.1 Hz). — <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = 12.93 (<sup>2</sup>J<sub>PF</sub> = 39.0 Hz). — <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta$  = 43.50 (J<sub>SiF</sub> = 341.3, J<sub>SiP</sub> = 97.8 Hz). — <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = -181.9.

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturparameter ( $\times 10^{-1}$ ) [pm<sup>2</sup>] von **2** ( $U_{eq}$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors)

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	345(1)	8743(1)	2280(1)	29(1)
P(1)	-434(1)	8308(1)	3522(1)	36(1)
F(1)	11(1)	10044(1)	2095(1)	40(1)
Na(1)	-101(1)	11086(1)	3913(1)	37(1)
C(1)	-2168(2)	7432(2)	2601(2)	31(1)
C(2)	-2267(2)	6248(2)	2541(2)	37(1)
C(3)	-3573(2)	5598(2)	2007(2)	42(1)
C(4)	-4805(2)	6061(2)	1520(2)	40(1)
C(5)	-4708(2)	7218(2)	1554(2)	38(1)
C(6)	-3421(2)	7906(2)	2088(2)	33(1)
C(7)	-987(3)	5652(2)	3064(3)	55(1)
C(8)	-6212(3)	5337(2)	995(3)	56(1)
C(9)	-3431(3)	9158(2)	2116(3)	46(1)
C(10)	2341(2)	8984(2)	3135(2)	39(1)
C(11)	2764(2)	9579(2)	4492(2)	44(1)
C(12)	3006(3)	9760(3)	2622(3)	58(1)
C(13)	2943(3)	7843(2)	3116(3)	57(1)
C(14)	-408(2)	7869(2)	618(2)	39(1)
C(15)	-431(3)	6582(2)	533(3)	57(1)
C(16)	424(3)	8198(3)	-59(3)	60(1)
C(17)	-1924(3)	8107(2)	-68(2)	53(1)
O(1)	-1946(2)	12095(1)	3014(2)	45(1)
C(18)	-2785(3)	12033(2)	1741(2)	49(1)
C(19)	-4278(3)	12057(2)	1583(3)	59(1)
C(20)	-4129(3)	12479(3)	2882(3)	67(2)
C(21)	-2583(3)	12811(2)	3665(2)	49(1)
O(2)	1701(2)	12530(1)	4188(2)	49(1)
C(22)	3192(2)	12707(2)	4914(2)	47(1)
C(23)	3689(3)	13892(2)	4941(3)	61(1)
C(24)	2542(3)	14160(3)	3838(3)	79(2)
C(25)	1273(3)	13494(3)	3704(3)	73(2)

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturparameter ( $\times 10^{-1}$ ) [pm<sup>2</sup>] von **3** ( $U_{eq}$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors)

	x	y	z	U(eq)
K(1)	3673(1)	1799(1)	9294(1)	32(1)
P(1)	5040(1)	-947(1)	8421(1)	30(1)
Si(1)	7203(1)	-1924(1)	7681(1)	26(1)
F(1)	7842(1)	-2667(1)	8670(1)	36(1)
C(1)	4071(2)	-1963(2)	8440(2)	27(1)
C(2)	3425(2)	-1698(2)	7648(2)	31(1)
C(3)	2642(2)	-2422(2)	7694(2)	36(1)
C(4)	2446(2)	-3399(2)	8502(2)	38(1)
C(5)	3050(2)	-3631(2)	9291(2)	35(1)
C(6)	3839(2)	-2937(2)	9286(2)	29(1)
C(7)	3547(2)	-633(2)	6751(2)	44(1)
C(8)	1591(3)	-4169(3)	8523(3)	57(1)
C(9)	4411(2)	-3245(2)	10212(2)	40(1)
C(11)	8158(2)	-705(2)	7058(2)	33(1)
C(12)	7409(2)	406(2)	7796(2)	44(1)
C(13)	9626(2)	-1188(2)	7036(2)	45(1)
C(14)	8196(3)	-244(2)	5846(2)	48(1)
C(15)	7818(2)	-3240(2)	6723(2)	36(1)
C(16)	7346(3)	-4330(2)	7472(2)	51(1)
C(17)	7235(3)	-2879(3)	5778(2)	53(1)
C(18)	9390(2)	-3696(3)	6177(2)	53(1)
O(1)	4543(2)	3124(2)	7318(1)	56(1)
C(19)	5301(4)	3976(3)	6900(3)	80(2)
C(20)	6302(4)	3628(3)	5758(3)	90(2)
C(21)	5687(5)	2976(3)	5360(3)	93(2)
C(22)	4535(4)	2723(4)	6359(3)	85(2)
O(2)	1447(2)	2227(2)	8779(2)	59(1)
C(23)	803(3)	1287(3)	9324(2)	56(1)
C(24)	-50(3)	1287(3)	8676(3)	62(1)
C(25)	97(4)	2349(3)	7795(3)	75(2)
C(26)	638(3)	3099(3)	8201(3)	63(2)

Datensammlungen auf einem Steo-Siemens-AED bei  $-85^{\circ}\text{C}$ , Strukturlösung und Verfeinerung mit SHELX 86, alle Nichtwasserstoff-Atome anisotrop, alle Wasserstoff-Atome wurden aus der Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und mit constraints [ $d(\text{C}-\text{H}) = 96(1) \text{ pm}$ ;  $d(\text{H}-\text{H}) = 157(1) \text{ pm}$ ] und gemeinsamen, frei verfeinerten Temperaturparametern in die Rechnung einbezogen.

*Kristallstruktur von 2<sup>4)</sup>*:  $\text{C}_{50}\text{H}_{90}\text{F}_2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_4\text{P}_2$ ; triklin;  $P\bar{1}$ ;  $a = 1061.0(4)$ ,  $b = 1204.0(4)$ ,  $c = 1232.3(4) \text{ pm}$ ;  $\alpha = 101.95(2)$ ,  $\beta = 114.96(2)$ ,  $\gamma = 91.38(2)$ ;  $V = 1.385 \text{ nm}^3$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.155 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $Z = 1$ ;  $\mu(\text{Mo}-K_{\alpha}, \text{ Graphit-Monochromator}) = 0.18 \text{ mm}^{-1}$ ; 5101 gesammelte Reflexe, davon 4875 unabhängige, 3975 beobachtet mit  $F \geq 3\sigma(F)$ ; verfeinerte Parameter: 367;  $2\Theta_{\text{max}} = 50^{\circ}$ ;  $R = 0.042$ ;  $R_w = 0.050$ ,  $w^{-1} = \sigma(F) + 0.0002 \cdot F^2$ ; maximale/minimale Resteлектрондichte:  $+4.1 \times 10^2 / -2.5 \times 10^2 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ ; Atomkoordinaten und Thermalparameter siehe Tab. 2.

*Kristallstruktur von 3<sup>4)</sup>*:  $\text{C}_{50}\text{H}_{90}\text{F}_2\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_4\text{P}_2$ ; triklin;  $P\bar{1}$ ;  $a = 1125.5(3)$ ,  $b = 1161.8(3)$ ,  $c = 1289.2(3) \text{ pm}$ ;  $\alpha = 78.00(1)$ ,  $\beta = 65.42(1)$ ,  $\gamma = 69.54(1)^{\circ}$ ;  $V = 1.432 \text{ nm}^3$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.154 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $Z = 1$ ;  $\mu(\text{Mo}-K_{\alpha}, \text{ Graphit-Monochromator}) = 0.30 \text{ mm}^{-1}$ ; 5021 gesammelte Reflexe, davon 5017 unabhängig, 4507 beobachtet mit  $F \geq$

$3\sigma(F)$ ; verfeinerte Parameter: 391;  $2\Theta_{\text{max}} = 50^{\circ}$ ;  $R = 0.040$ ;  $R_w = 0.052$ ,  $w^{-1} = \sigma(F) + 0.0002 \cdot F^2$ ; maximale/minimale Resteлектрондichte:  $+3.5 \times 10^2 / -2.9 \times 10^2 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ ; Atomkoordinaten und Thermalparameter siehe Tab. 3.

CAS-Registry-Nummern

1: 124070-81-1 / 2: 124070-82-2 / 3: 124070-83-3

- <sup>1)</sup> R. Boese, D. Bläser, M. Andrianarison, U. Klingebiel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 265.
- <sup>2)</sup> M. Andrianarison, U. Klingebiel, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, im Druck.
- <sup>3)</sup> CSD-Datenbank: aus 9181 verzeichneten Na-H- bzw. aus 5996 verzeichneten K-H-Abständen. F. H. Allen, S. Bellard, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B. G. Hummelink-Peters, O. Kennard, W. D. S. Motherwell, J. R. Rogers, D. G. Watson, *Acta Crystallogr.* **35** (1979) 2331.
- <sup>4)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54199, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[293/89]



## Kurzmittelungen / Short Communications

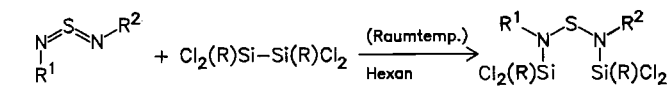
Ein neuer Weg zu *N*-silylierten Diaminosulfanen: Die Spaltung der Si–Si-Bindung in Disilanen durch SchwefeldiimideMax Herberhold\*<sup>a</sup>, Stefan M. Frank<sup>a</sup>, Bernd Wrackmeyer<sup>a</sup>, Horst Borrmann<sup>b</sup> und Arndt Simon<sup>b</sup>Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth<sup>a</sup>,  
Postfach 101251, D-8580 BayreuthMax-Planck-Institut für Festkörperforschung<sup>b</sup>,  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 4. September 1989

**Key Words:** Diaminosulfanes / Disilanen / Sulfur diimides**A New Route to *N*-Silylated Diaminosulfanes: The Splitting of the Si–Si Bond in Disilanen by Sulfur Diimides**Sulfur diimides (R<sup>1</sup>N)S(NR<sup>2</sup>) (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = *t*Bu, SiMe<sub>3</sub>; **1a–c**) and disilanen Cl<sub>2</sub>(R)Si–Si(R)Cl<sub>2</sub> [R = Me (**2**), Cl (**3**)] react fast and quantitatively in a 1:1 ratio to give diaminosulfanes (**4**, **5**) bycleavage of the Si–Si bond. The solid-state structure of *t*Bu-(SiMeCl<sub>2</sub>)N–S–N(SiMe<sub>3</sub>)SiMeCl<sub>2</sub> (**4b**) has been studied both by X-ray crystallography and <sup>29</sup>Si-NMR spectroscopy.

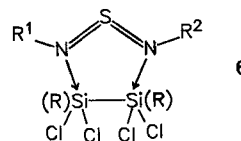
Aufgrund der hohen Reaktivität des gewinkelten N=S=N-Bindungssystems besitzen Schwefeldiimide wie **1a–c** ein beträchtliches Synthesepotential<sup>1–5</sup>. Die beiden Stickstoff-Atome in Schwefeldiimidinen wirken gegenüber Elektrophilen als basische Zentren, wie in den Addukten von **1a** an das [W(CO)<sub>4</sub>]-Fragment<sup>6</sup> oder von **1c** an SnCl<sub>4</sub><sup>7</sup> deutlich wird. Werden dem Schwefeldiimid geeignete Lewis-Säuren angeboten, lassen sich – vermutlich über eine primäre Donor/Akzeptor-Beziehung – auch Redoxreaktionen erzwingen (vgl. Lit.<sup>8</sup>). So entstehen bei der Umsetzung von Schwefeldiimidinen des Typs **1** mit 1,2,4,3,5-Trithia<sup>9</sup> und -Triselenadiborolanen<sup>10</sup> unter Abscheidung von Schwefel bzw. Selen Heterocyclen mit einer Diaminosulfan-Einheit. Wir haben nun gefunden, daß sich die Schwefeldiimide **1a–c** schon unter milden Bedingungen in exothermer Reaktion an die Disilane **2** und **3** anlagern und dabei unter Spaltung der Si–Si-Bindung quantitativ die neuen *N*-silylierten Diaminosulfane **4a–c** bzw. **5a–c** bilden.

Die Zusammensetzung der neuen Verbindungen **4** bzw. **5** ergibt sich aus den EI-Massenspektren, die in allen Fällen das Molekülion (M<sup>+</sup>) erkennen lassen, und insbesondere aus den <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren (Tab. 1). Der Bruch der Si–Si-Bindung von **2** und **3** bei der Bildung der Produkte **4a–c** und **5a–c** steht in Einklang mit der Tatsache, daß sich im <sup>29</sup>Si-NMR-Lösungsspektrum von **4b** und **5b** keine <sup>29</sup>Si-Satelliten entsprechend <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si<sup>29</sup>Si) beobachten lassen. Den eindeutigen Beweis für die Diaminosulfan-Struktur liefert die Röntgenstrukturanalyse von **4b** (Abb. 1). Im <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektrum einer mikrokristallinen Probe von **4b** treten zwei <sup>29</sup>Si-Resonanzen (Intensitätsverhältnis ca. 3:2) für die Me<sub>3</sub>Si-Gruppe auf<sup>13</sup>. Aus der Übereinstimmung der δ(<sup>29</sup>Si)-Werte im Festkörper (gemittelt) und in Lösung kann geschlossen werden, daß in beiden Aggregatzuständen gleichartige Bindungsverhältnisse vorliegen.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	2: R = Me		R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
			3: R = Cl				
1a	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu		4a	Me	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu
1b	<i>t</i> Bu	SiMe <sub>3</sub>		4b	Me	<i>t</i> Bu	SiMe <sub>3</sub>
1c	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>		4c	Me	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>
				5a	Cl	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu
				5b	Cl	<i>t</i> Bu	SiMe <sub>3</sub>
				5c	Cl	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>

Voraussetzung für die Reaktion ist eine ausreichende Lewis-Acidität der Silicium-Zentren im Disilan; so wird zwischen **1a–c** und 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan keine Umsetzung beobachtet. Im Hinblick auf den Mechanismus kann angenommen werden, daß die Bildung eines kurzlebigen Addukts **6** der irreversiblen, intramolekularen Redoxreaktion vorausgeht<sup>11</sup>.



Nach der Röntgenstrukturanalyse befindet sich allerdings nur ein Molekül in der asymmetrischen Einheit, das in Abb. 1a wiedergegeben ist. Die H-Atome an allen C-Atomen mit Ausnahme von C4, C5, und C6 konnten einwandfrei lokalisiert und verfeinert werden. Die Probleme mit C4, C5 und C6 hängen mit einer bei allen untersuchten Einkristallen beobachteten spezifischen statistischen Lagefehlordnung der Substituenten an N2 zusammen. Die für einen Kristall gefundene Fehlordnung entspricht der Überlagerung der in Abb. 1b gezeichneten drei Konformeren, die in Übereinstimmung mit dem <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektrum in den relativen Anteilen 0.4:0.3:0.3 vorliegen.

Die neuen Verbindungen **4a–c** und **5a–c** sind leicht darstellbar und können aufgrund ihrer funktionell substituierten Silyl-Gruppen (SiCl<sub>3</sub>, SiMeCl<sub>2</sub>) als interessante Synthesebausteine für Heterocyclen und Polymere angesehen werden. Obwohl eine Reihe von Diami-

Tab. 1. NMR-spektroskopische Charakterisierung der Diaminosulfane **4a–c** und **5a–c**

Verbindung	4a	4b	4c	5a	5b	5c
<sup>1</sup> H-NMR <sup>a)</sup>						
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.40	1.33		1.40	1.33	
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		0.27	0.34		0.31	0.34
Si(CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub>	1.08	1.06	0.89			
<sup>13</sup> C-NMR <sup>a)</sup>						
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	31.0	30.8		30.8	30.7	
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	62.4	62.8		63.6	63.9	
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>b)</sup>		3.1	3.0		3.0	3.1
		[58.3]	[57.6]		[58.3]	[58.2]
Si(CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	12.1	11.7				
	[91.6]	[92.6]				
		8.4	8.8			
		[86.1]	[87.2]			
<sup>29</sup> Si-NMR <sup>a)</sup>						
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		17.1	17.7		20.2	22.6
Si(CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub>	–2.1	–2.6				
		1.7	2.4			
SiCl <sub>3</sub>				–25.9	–25.4	–25.5
					–26.5	

a) Alle Messungen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 25°C; δ-Werte (ppm). – b) Kopplungskonstante <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si/<sup>13</sup>C) [Hz] in eckigen Klammern.

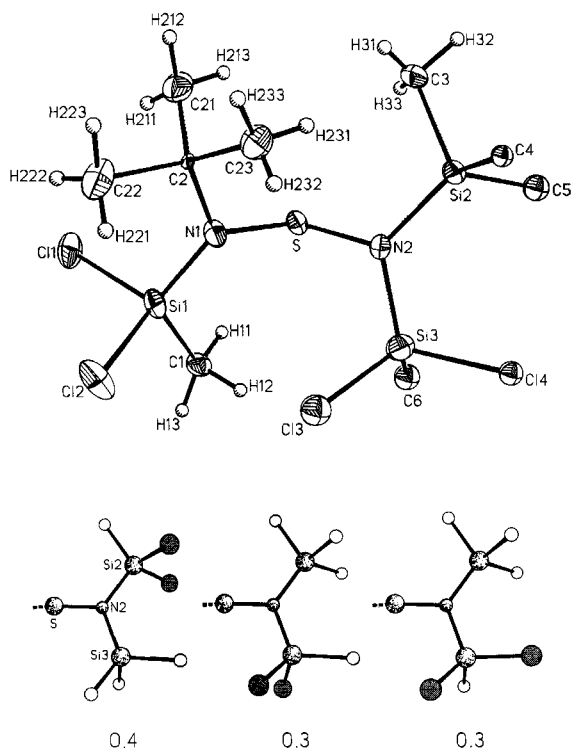


Abb. 1. (a: oben): Molekülstruktur von **4b**. Die Atome (mit Ausnahme von H) sind mit 50% ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: N1–S 170.7(3); N2–S 172.1(4); N1–Si1 172.5(3); N1–C2 154.1(5); Si1–Cl1 207.0(2); Si1–Cl2 204.8(2); N1–S–N2 110.1(2); C2–N1–S 117.5(2); C2–N1–Si1 125.1(3); S–N1–Si1 113.6(2). – (b: unten): Aufgrund der verfeinerten Gewichte für die fehlgeordneten Atome Cl3, Cl4, C4, C5 und C6 liegen im Kristall die drei wiedergegebenen Konformere mit einem jeweiligen Anteil von 40, 30 und 30% vor. Nur die fehlgeordnete Molekülhälfte ist gezeichnet (leere Kreise: C; gefüllte Kreise: Cl)

nosulfanen mit *N*-Silyl<sup>14–17)</sup> oder *N*-Stannyl-Substituenten<sup>17,18)</sup> bekannt ist, lassen sich unsymmetrisch substituierte Diaminosulfane wie **4b** und **5b** auf anderem Wege bisher nicht erhalten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Wacker-Chemie GmbH für die Unterstützung unserer Arbeiten.

## Experimenteller Teil

NMR: Bruker AC 300. – EI-MS: Finnigan MAT 8500, 70 eV; angegeben wird der intensivste Peak in der natürlichen Isotopenverteilung. Schmelzpunkte im abgeschmolzenen Röhrchen.

*Di*(*tert*-butyl)schwefeldiimid<sup>19)</sup> (**1a**) und *1,2*-Dimethyl-*1,1,2,2*-*tr*achlordisilan<sup>20)</sup> (**2**) wurden nach Literaturvorschriften erhalten. Das gemischte Schwefeldiimid (*t*BuN)S(NSiMe<sub>3</sub>) (**1b**, vgl. Lit.<sup>21)</sup>) wurde durch Umsetzung des über **1a** zugänglichen Kalium-Salzes [(*t*BuN)SN]K<sup>22)</sup> mit Chlortrimethylsilan dargestellt; Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (**1c**, vgl. Lit.<sup>23)</sup>) wurde in Anlehnung an Lit.<sup>24)</sup> aus (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NLi und SOCl<sub>2</sub> synthetisiert. Hexachlordisilan (**3**) ist ein käufliches Produkt.

*Arbeitsvorschrift*: Unter Schutzgas (Ar) wird eine Lösung von 2 mmol Disilan (**2, 3**) in 30 ml Hexan bei Raumtemp. mit 2 mmol Schwefeldiimid (**1a–c**) versetzt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. bleiben **4a–c** jeweils als gelbe Öle zurück, die während 12 h kristallisierten **5a–c** fallen unmittelbar als weiße Pulver an. Die Umsetzung verläuft praktisch vollständig. Umkristallisation aus Hexan ergibt farblose Kristalle.

*Bis*[(*tert*-butyl)(dichlormethylsilyl)amino]sulfan (**4a**): Schmp. 118–120°C. – MS: *m/z* (%) = 402 (4.5) [M<sup>+</sup>], 346 (15) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 311 (10) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – Cl], 290 (100) [M<sup>+</sup> – 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 57 (20) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>].

C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>SSi<sub>2</sub> (402.4)

Ber. C 29.85 H 6.01 N 6.96 S 7.97 Si 13.96

Gef. C 30.21 H 6.03 N 6.97 S 7.90 Si 14.20

[*tert*-Butyl(dichlormethylsilyl)amino][(dichlormethylsilyl)(trimethylsilyl)amino]sulfan (**4b**): Schmp. 92–94°C. – MS: *m/z* (%) = 418 (0.6) [M<sup>+</sup>], 362 (12) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 347 (5) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – CH<sub>3</sub>], 254 (6), [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – Me<sub>3</sub>SiCl], 73 (17) [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>], 57 (100) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>].

*Bis*[(dichlormethylsilyl)(trimethylsilyl)amino]sulfan (**4c**): Schmp. 66–68°C. – MS: *m/z* (%) = 434 (9) [M<sup>+</sup>], 326 (61) [M<sup>+</sup> – Me<sub>3</sub>SiCl], 73 (100) [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>].

*Bis*[(*tert*-butyl)(trichlorsilyl)amino]sulfan (**5a**): Schmp. 119–121°C. – MS: *m/z* (%) = 442 (0.2) [M<sup>+</sup>], 386 (8) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 351 (4), [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – Cl], 330 (45) [M<sup>+</sup> – 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 57 (100) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>].

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>6</sub>N<sub>2</sub>SSi<sub>2</sub> (443.2)

Ber. C 21.68 H 4.09 N 6.32 Cl 47.99 Si 12.67

Gef. C 22.0 H 4.04 N 6.32 Cl 46.90 Si 12.90

[*tert*-Butyl(trichlorsilyl)amino][(trichlorsilyl)(trimethylsilyl)amino]sulfan (**5b**): Schmp. 95–97°C. – MS: *m/z* (%) = 458 (6) [M<sup>+</sup>], 402 (100) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 387 (35) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – CH<sub>3</sub>], 294 (26) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – Me<sub>3</sub>SiCl], 73 (3) [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>], 57 (18) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>].

*Bis*[(trichlorsilyl)(trimethylsilyl)amino]sulfan (**5c**): Schmp. 77–79°C. – MS: *m/z* (%) = 474 (10) [M<sup>+</sup>], 459 (6) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 366 (90) [M<sup>+</sup> – Me<sub>3</sub>SiCl], 73 (100) [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>].

*Röntgenstrukturanalyse von 4b*: Triklin, *P* $\bar{1}$  (Nr. 2); *Z* = 2; *a* = 881.7 (2), *b* = 1047.9 (2), *c* = 1255.3 (2) pm; α = 70.04 (1), β = 71.27 (1), γ = 67.58 (1)°; ρ<sub>ber</sub> = 1.41 g/cm<sup>3</sup> bei der Meßtemp.

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ), Besetzungsfaktoren und äquivalente isotrope Temperaturparameter [ $\text{pm}^2$ ]

	x	y	z	S. O. F.	U(eq)
S(1)	-735(1)	5529(1)	1560(1)	1.00	172(4) *
Si(1)	1494(2)	2658(1)	1936(1)	1.00	205(4) *
Si(2)	-2887(1)	8035(1)	2541(1)	1.00	187(4) *
Si(3)	879(2)	6636(1)	2565(1)	1.00	240(5) *
Cl(1)	1228(2)	1410(1)	1078(1)	1.00	310(5) *
Cl(2)	2508(2)	1244(1)	3307(1)	1.00	379(5) *
N(1)	-447(4)	3814(3)	2383(3)	1.00	196(13)*
N(2)	-975(4)	6630(3)	2392(3)	1.00	178(13)*
C(1)	3127(5)	3471(4)	921(3)	1.00	218(16)*
C(2)	-2030(4)	3374(3)	3102(3)	1.00	74(11)*
C(21)	-3183(6)	3617(5)	2260(4)	1.00	311(19)*
C(22)	-1537(6)	1743(5)	3786(4)	1.00	325(20)*
C(23)	-3017(6)	4288(5)	4021(4)	1.00	314(19)*
C(3)	-4491(5)	7865(5)	1976(4)	1.00	257(18)*
Cl(3)	1988(3)	4708(2)	3519(2)	0.60	254(5)
C(3a)	2263(19)	4876(10)	3324(14)	0.40	367(46)
Cl(4)	391(5)	8007(4)	3520(3)	0.30	158(11)
C(4a)	631(9)	8029(6)	3317(6)	0.70	88(16)
Cl(4b)	2523(7)	6986(7)	1039(3)	0.30	480(18)
C(6)	2234(10)	7273(9)	1098(5)	0.70	229(18)
Cl(3a)	-3735(6)	8116(5)	4216(2)	0.40	306(13)
C(4)	-3873(12)	8064(11)	4126(4)	0.60	119(22)
Cl(4a)	-2430(6)	9890(3)	1599(4)	0.40	276(11)
C(5)	-2718(14)	9886(7)	1686(9)	0.60	218(27)

\* Äquivalente isotrope  $U$  wurden für anisotrop verfeinerte Atome berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors; die fehlgeordneten Atome Cl(3) bis C(5) wurden paarweise auf einer Position isotrop verfeinert.

-150°C; Vierkreisdiffraktometer Syntex P2, (Graphitmonochromator, Szintillationszähler, Ag- $K_{\alpha}$ );  $\omega$ -Scan im Bereich  $4.5^\circ < 2\theta < 45^\circ$  ( $h \pm k \pm l$ ); 5184 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 4342 mit  $F > 3\sigma(F)$ ; empirische Absorptionskorrektur mit  $\psi$ -Scan; Strukturlösung mit Patterson-Methoden; Verfeinerungen mit vollständiger Matrix (171 Parameter), kleinste Fehlerquadrate,  $R = 0.064$  ( $R' = 0.081$  unter Berücksichtigung der „unbeobachteten“ Reflexe),  $wR = 0.080$ , Güte der Anpassung 3.79. Die in Abb. 1a enthaltenen H-Atome wurden zunächst isotrop verfeinert, in der abschließenden Strukturfaktorrechnung aber auf den C-Atomen „reitend“ ( $d_{C-H} = 96$  pm) und mit gemeinsamen Temperaturfaktor berücksichtigt; die fehlgeordneten Atome C4, C5, C6, Cl3 und Cl4 (vgl. Abb. 1b) wurden isotrop mit gekoppelten Abständen zu Si verfeinert, alle anderen Atome anisotrop; alle Rechnungen mit SHELXTL-PLUS von G. M. Sheldrick, Göttingen 1987. Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente isotrope Temperaturparameter sind in Tab. 2 zusammengestellt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinfor-

mationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53946, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1a: 2056-74-8 / 1b: 55712-30-6 / 1c: 18156-25-7 / 2: 4518-98-3 / 3: 13465-77-5 / 4a: 124127-46-4 / 4b: 124127-47-5 / 4c: 124127-48-6 / 5a: 124127-49-7 / 5b: 124127-50-0 / 5c: 124127-51-1

- <sup>1)</sup> G. Kresze, W. Wucherpfeffnig, *Angew. Chem.* **79** (1967) 109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 149.
- <sup>2)</sup> R. Bussas, G. Kresze, H. Münsterer, A. Schwöbel, *Sulfur Reports* **2** (1983) 215.
- <sup>3)</sup> J. D. Woollins, *Non-Metal Rings, Cages, and Clusters*, Kap. 4 (Electron-rich Species), S. 73 ff., John Wiley & Sons 1988.
- <sup>4)</sup> K. Vrieze, G. van Koten, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **99** (1980) 145.
- <sup>5)</sup> O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, R. Jotter, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 432.
- <sup>6)</sup> R. Meij, K. Olie, *Cryst. Struct. Commun.* **4** (1975) 515; R. Meij, J. Kuyper, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **110** (1976) 219.
- <sup>7)</sup> H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1411.
- <sup>8)</sup> M. Herberhold, K. Guldner, A. Gieren, C. Ruiz-Perez, T. Hübner, *Angew. Chem.* **99** (1987) 81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 82.
- <sup>9)</sup> C. Habben, A. Meller, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **288** (1985) 1; C. Habben, A. Meller, S. Pusch, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 959.
- <sup>10)</sup> C. Habben, A. Meller, *Chem. Ber.* **119** (1986) 9.
- <sup>11)</sup> Die Spaltung der Sn-Sn-Bindung bei der Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Sn-SnMe}_3$  mit  $\text{Cp}^*\text{ReO}_3$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl}$ ) unter Bildung von  $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{O})(\text{OSnMe}_3)_2$ <sup>12)</sup> ist eine vergleichbare Reaktion, wenn man die gewinkelten Heterokumulene-Fragmente  $\text{O}=\text{Re}=\text{O}$  und  $\text{N}=\text{S}=\text{N}$  als Analoga betrachtet.
- <sup>12)</sup> W. A. Herrmann, D. W. Marz, *J. Organomet. Chem.* **362** (1989) C5.
- <sup>13)</sup> <sup>29</sup>Si-CPMAS-NMR-Spektrum (59.63 MHz) für 4b:  $\delta = 20.0$  und  $13.4$  (rel. Int. 3:2,  $\text{SiMe}_3$ ),  $4.9$  und  $-1.8$  (br.) ( $\text{SiMeCl}_2$ ). – Wir danken Frau Dr. A. Sebald für die Aufnahme des Spektrums.
- <sup>14)</sup> D. Rinne, A. Blaschette, *Chemiker-Ztg.* **98** (1974) 456.
- <sup>15)</sup> O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Z. Naturforsch., Teil B*, **29** (1974) 444.
- <sup>16)</sup> R. Neidlein, W. Lehr, *Chem. Ber.* **114** (1981) 80; *Heterocycles* **16** (1981) 1179; R. Neidlein, T. Lenhard, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3133.
- <sup>17)</sup> D. Hänssgen, R. Plum, *Chem. Ber.* **120** (1987) 106; D. Hänssgen, C. Patermann, R. Plum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **571** (1989) 29.
- <sup>18)</sup> H. W. Roesky, M. Diehl, M. Banek, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1503; H. W. Roesky, M. Diehl, H. Fuess, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **90** (1978) 73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 58.
- <sup>19)</sup> D. H. Clemens, A. J. Bell, J. L. O'Brien, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1491.
- <sup>20)</sup> H. Sakurai, T. Watanabe, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **7** (1967) P15; M. Ishikawa in *Organometallic Syntheses* (R. B. King, J. J. Eisch, Eds.), Bd. 4, S. 475, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo 1988.
- <sup>21)</sup> I. Ruppert, V. Bastian, R. Appel, *Chem. Ber.* **108** (1975) 2329.
- <sup>22)</sup> D. Hänssgen, B. Ross, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473** (1981) 80.
- <sup>23)</sup> U. Wannagat, H. Kuckertz, *Angew. Chem.* **74** (1962) 117.
- <sup>24)</sup> O. J. Scherer, R. Wies, *Z. Naturforsch., Teil B*, **25** (1970) 1486.

[276/89]

Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 40<sup>1)</sup>**Strukturverfeinerung von Methyllithium durch Neutronenbeugung von (LiCD<sub>3</sub>)<sub>4</sub> bei 1.5 und 290 K**Erwin Weiss<sup>\*a</sup>, Thomas Lambertsen<sup>a</sup>, Bernd Schubert<sup>a</sup>, Jeremy Karl Cockcroft<sup>b</sup> und Albrecht Wiedenmann<sup>c</sup>Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg<sup>a</sup>,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13Institut Laue-Langevin<sup>b</sup>,  
156 X, Grenoble 38042 Cedex, FranceHahn-Meitner-Institut<sup>c</sup>,  
Glienicke Weg 100, D-1000 Berlin

Eingegangen am 6. September 1989

**Key Words:** Methyl lithium (deuterated) / Neutron diffraction**Metal Alkyl and Aryl Compounds, 40<sup>1)</sup>. – Structure Refinement of Methyl Lithium by Neutron Diffraction of (LiCD<sub>3</sub>)<sub>4</sub> at 1.5 and 290 K**

The structure of deuterated methyl lithium has been refined by neutron powder diffraction at 1.5 and 290 K. At both temperatures a cubic body-centered arrangement of (LiCD<sub>3</sub>)<sub>4</sub> units (*T<sub>d</sub>* symmetry) is found. In agreement with previous X-ray powder investigations (290 K) each tetramer contains a dis-

torted cubic Li<sub>4</sub>C<sub>4</sub> core with pyramidal methyl groups in staggered positions with respect to the adjacent Li<sub>3</sub> unit. Refined values, in particular precise D positions, have now been obtained.

Die tetramere Struktur von Methyllithium wurde von uns bereits 1964 röntgenographisch ermittelt<sup>2)</sup>. (LiCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Einheiten mit idealer *T<sub>d</sub>*-Symmetrie liegen in kubisch-innenzentrierter Anordnung vor (Raumgruppe *I43m*). Diese Ergebnisse wurden an Kristallpulvern erhalten; die Züchtung von Einkristallen war auch in der Folgezeit noch nicht möglich. Aus Pulverdaten konnten wir später<sup>3)</sup> auch die H-Atome annähernd lokalisieren. Dabei ergab sich die in Abb. 1 dargestellte Orientierung der CH<sub>3</sub>-Gruppen „auf Lücke“ (staggered) bezüglich der drei benachbarten Li-Atome eines Tetramers.

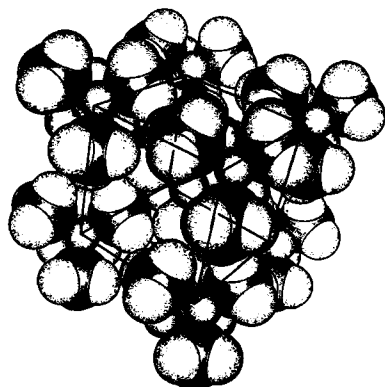


Abb. 1. Kalottenmodell der Elementarzelle von (LiCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Li-Radien willkürlich zu 80 pm gewählt (üblicher Ionenradius 65 pm)

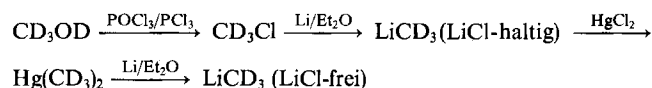
Methyllithium besitzt als eine der einfachsten metallorganischen Verbindungen grundsätzliches Interesse. Auch wegen seiner geringen Elektronenzahl wurde es geradezu zu einem Testfall für bindungstheoretische Berechnungen. Die zur Zeit genauesten Rech-

nungen sind von P. R. v. Schleyer et al.<sup>4)</sup> (vgl. auch die dort zit. umfangreiche frühere Lit.). Mit verschiedenen Methoden berechnete Molekülparameter konvergieren im allgemeinen gut mit den experimentellen Werten; allerdings ergaben alle Rechnungen für das isolierte Tetramer eine Begünstigung der CH<sub>3</sub>-Orientierung „auf Deckung“ (eclipsed) bezüglich der benachbarten Li<sub>3</sub>-Gruppe.

Zur Präzisierung der Strukturparameter und Klärung der noch offenen Fragen, speziell der H-Lagen, bot sich eine Neutronenbeugungsuntersuchung an, die am Institut Laue-Langevin, Grenoble, durchgeführt wurde. Ein dort zur Verfügung stehendes hochauflösendes Pulverdiffraktometer erlaubte zusätzlich auch Messungen bis zu 1.35 K, so daß damit eventuelle Phasenumwandlungen bei tiefen Temperaturen untersucht werden konnten. Die Ergebnisse einer entsprechenden Strukturuntersuchung an KCD<sub>3</sub> haben wir kürzlich mitgeteilt<sup>5)</sup>, über NaCD<sub>3</sub> werden wir demnächst berichten.

**Darstellung von LiCD<sub>3</sub>, Messung und Auswertung**

Zur Vermeidung eines hohen Streuuntergrundes bei den Beugungsexperimenten wurde deuteriertes und Halogenid-freies<sup>3)</sup> Methyllithium verwendet. Dessen Darstellung entsprechend folgenden Reaktionsschritten haben wir bereits beschrieben<sup>5,5a)</sup>:



Die Neutronenbeugungsuntersuchungen erfolgten anfangs mit dem Pulverdiffraktometer D1B<sup>5b)</sup>, später mit dem höher auflösenden Instrument D2B des ILL bei 1.5 und 290 K. Nur die letztgenannten Messungen (Wellenlänge 159.5 pm) werden hier mitgeteilt.

Einzelheiten zur Meßmethode finden sich in Lit.<sup>5)</sup> Die gestreuten Neutronen wurden mit einem Multidetektorsystem im Winkelbereich  $2\Theta$  von 5 bis  $145^\circ$  in Schritten von  $0.025^\circ$  registriert. Beide Diagramme sind sehr ähnlich, somit findet im untersuchten Temperaturbereich keine Phasenumwandlung statt. Naturgemäß zeigt das Tieftemperaturdiagramm die bessere Auflösung, es ist in Abb. 2 dargestellt.

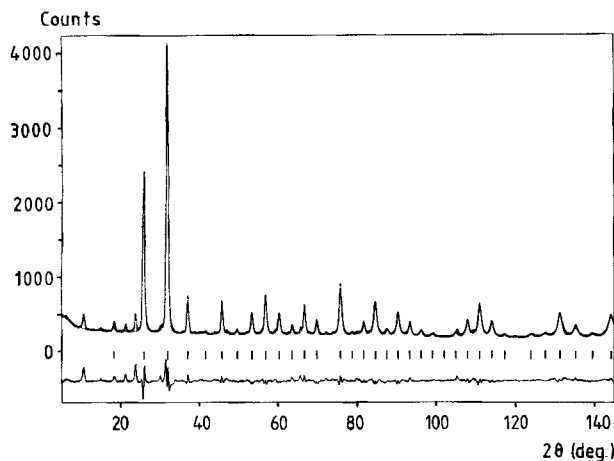


Abb. 2. Neutronenbeugungskurven für  $(\text{LiCD}_3)_4$  bei 1.5 K. Durchgezogene Kurve:  $I_0$ ; punktierte Kurve:  $I_c$ ; darunter berechnete Reflexlagen (senkrechte Striche) und Differenzkurve  $I_0 - I_c$  [wesentliche Differenzen beruhen nachweislich auf Fremdlinien (bes.  $2\Theta = 10.6, 21.3$  und  $23.9^\circ$ ) sowie einer unvollständigen Anpassung der Linienformen]

Die Auswertung erfolgte nach der Rietveld-Methode<sup>6)</sup> mit einem Programm<sup>7)</sup>, das auch Pseudo-Voigt-Reflexformen, eine Mischung von Gauß- und Lorentz-Profilformen berücksichtigt. Das röntgenographisch gewonnene Strukturmodell (Raumgruppe  $\bar{I}43m$ ) ließ sich problemlos verfeinern<sup>8)</sup>. Nach 3 Verfeinerungszyklen ergaben sich die in Tab. 1 und Abb. 3 enthaltenen Werte.

**Strukturbeschreibung**

Nach der vorausgehenden Neutronenbeugungsuntersuchung von  $\text{KCD}_3$  liegt hiermit eine weitere Präzisionsbestimmung eines Alkalimethyls vor. Eine grundsätzliche Strukturdiskussion erfolgte bereits in Zusammenhang mit den Röntgenstrukturuntersuchungen<sup>2,3)</sup>. Die zentrale  $\text{Li}_4\text{C}_4$ -Einheit bildet einen verzerrten Würfel, bestehend aus zwei sich durchdringenden idealen, aber ungleich großen  $\text{Li}_4$ - und  $\text{C}_4$ -Tetraedern. Auf die ungewöhnlich hohe Koordination der C-Atome ( $3 \times \text{H}$ ,  $4 \times \text{Li}$ ) sei erneut hingewiesen. Alle  $\text{Li}-\text{C}$ -Kontakte im „eigenen“ Tetramer sind gleich lang (225.6 pm bei 1.5 K), der Abstand zum „nächsten“ Tetramer ist nur 10 pm (29 pm bei 290 K) länger. Infolge dieser geometrisch bedingten dreidimensionalen Wechselwirkungen besitzt Methylithium im Gegensatz zu den höheren Lithiumalkylen keine Flüchtigkeit und Schmelzbarkeit<sup>2)</sup>.

Bei beiden Meßtemperaturen wurden trigonal-pyramidale Methylgruppen in „staggered“ Orientierung gefunden. Ihre  $\text{D}-\text{C}-\text{D}$ -Bindungswinkel [ $108.2(2)^\circ$  bei 1.5 K;  $110.7(6)^\circ$  bei 293 K] entsprechen weitgehend denjenigen in  $\text{KCD}_3$  [ $104.8(2)$  und  $105.8(2)^\circ$  bei 1.35 K;  $108.6(8)^\circ$  bei 290 K] sowie dem isoelektronischen  $\text{ND}_3$  ( $107.5^\circ$ , Neutronenbeugung bei 2 K<sup>10)</sup>). Die besten theoretischen Berechnungen<sup>4)</sup> ergaben  $\text{C}-\text{H}$  109.9 pm und  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$   $103.9^\circ$  (für isoliertes Tetramer, eclipsed). Auch bei 1.5 K zeigen die experimentellen Temperaturparameter noch geringe Molekülschwingungen, wobei die Orientierung der anisotropen D-Schwingungsellipsoide

völlig den Erwartungen entspricht (ORTEP-Zeichnung der Elementarzelle in Abb. 3).

Tab. 1. Strukturdaten für  $(\text{LiCD}_3)_4$  und  $(\text{LiCH}_3)_4$

Meßmethode	Neutronenbeugung	Röntgenbeugung <sup>3)</sup> (zum Vergleich)	
<b>Summenformel</b>	$\text{Li}_4\text{C}_4\text{D}_{12}$	$\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_{12}$	
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	99.98	87.8	
Meßtemperatur [K]	1.5	290	
<b>Zellparameter:</b>			
<i>a</i> [pm]	711.28(2)	720.04(6)	724.0(1)
<i>V</i> [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	359.9	373.3	379.5
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	0.921	0.888	0.768
<b>Atomparameter und Temperaturfaktoren</b>			
$x_{\text{Li}} = y_{\text{Li}} = z_{\text{Li}}$	0.1287(9)	0.1279(2)	0.131
$x_{\text{C}} = y_{\text{C}} = z_{\text{C}}$	0.3200(2)	0.3276(7)	0.320
$x_{\text{D/H}} = y_{\text{D/H}}$	0.3467(1)	0.3412(5)	0.351
$z_{\text{D/H}}$	0.1741(3)	0.1911(7)	0.192
$B_{\text{Li}}$ (iso) [ $\text{Å}^2$ ]	1.6(2)	4.2(6)	3.5
$B_{\text{C}}$ (iso) [ $\text{Å}^2$ ]	1.08(4)	2.9(1)	4.5
<i>D</i> : $U[1,1]$	0.0367(6)	0.140(4)	
$U[2,2]$	0.0367(6)	0.140(4)	
$U[3,3]$	0.0240(8)	0.034(3)	
$U[1,2]$	-0.0026(11)	-0.098(4)	
$U[2,3]$	0.0063(10)	-0.013(1)	
$U[3,1]$	0.0063(10)	-0.013(1)	
$R_w$ *	0.116	0.122	
$R_w$ erwartet	0.036	0.041	
$R_i$ **	0.052	0.053	0.089
* $R_w = \sqrt{\sum[w(Y_o - Y_c)^2] / \sum[w(Y_o)^2]}$			
** $R_i = \sum I_o - I_c  / \sum I_o$			
<b>Abstände und Winkel</b>			
$\text{Li}-\text{C}$ [pm]	225.6(6)	220.9(14)	231(5)
$\text{Li}-\text{C}_a$ [pm]	235.6(6)	249.1(14)	236(5)
$\text{C}-\text{D}/\text{C}-\text{H}$ [pm]	107.2(2)	99.3(7)	96(5)
$\text{D}-\text{C}-\text{D}/\text{H}-\text{C}-\text{H}$ [ $^\circ$ ]	108.2(2)	110.7(6)	111(8)
$\text{D}-\text{D}$ [pm]	173.7(2)	152.8(6)	
$\text{Li}-\text{Li}$ [pm]	259.1(9)	260.5(19)	268(5)
$\text{C}-\text{C}$ [pm]	362.1(6)	351.1(10)	368(5)
$\text{Li}-\text{C}-\text{Li}$ [ $^\circ$ ]	70.1(6)	72.2(14)	
$\text{C}-\text{Li}-\text{C}$ [ $^\circ$ ]	106.7(6)	105.2(14)	
$\text{Li}_a-\text{D}$ [pm]	221.6(6)	221.9(13)	
$\text{Li}-\text{D}$ [pm]	245.4(6)	245.1(14)	
$\text{Li}-\text{C}_a$ - und $\text{Li}_a-\text{D}$ -Abstand zwischen benachbarten Tetrameren (vgl. Abb. 3); $\text{C}-\text{D}$ -Abstände unkorrigiert für Librationen			

Die bei 1.5 K gefundenen  $\text{Li}-\text{C}$ -Abstände (225.6 pm) sind um etwa 25 pm kürzer als für ein isoliertes Tetramer berechnet<sup>4)</sup>. Diese Diskrepanz beruht wohl weitgehend auf den im Festkörper vorhandenen zusätzlichen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Tetrameren, die sich wie eine zusätzliche Solvatisierung von Tetrameren auswirken. Auch die im Gegensatz zu Berechnungen nun eindeutig „staggered“ gefundene Methyl-Gruppen-Orientierung kann durch Festkörper-Effekte erklärt werden, da dann jede  $(\text{LiCH}_3)_4$ -Einheit gemeinsam mit vier benachbarten Methyl-Gruppen eine optimale Packung erlaubt. Eine Rotation der Methyl-Gruppen<sup>4)</sup> erscheint nur bei synchroner Drehungen weiterer Methyl-Gruppen möglich. Übrigens besitzen auch das polymere Solvat  $(\text{LiCH}_3)_4(\text{tmeda})_2$ <sup>11)</sup> sowie  $(\text{Li}_2\text{H}_5)_4$ <sup>12)</sup> die „staggered“ Konformation.

Auffallend ist die überdurchschnittliche Dichteabnahme beim Erwärmen ( $0.921 \text{ g cm}^{-3}$  bei 1.5 K,  $0.889 \text{ g cm}^{-3}$  bei 290 K). Sie beruht wesentlich auf einer signifikanten Erhöhung des „intermolekularen“ Abstands  $\text{Li}-\text{C}_a$  um 14 pm infolge der größeren thermischen Bewegung der Methyl-Gruppen und ist begleitet von einer Zunahme der  $\text{D}-\text{C}-\text{D}$ -Winkel [ $108.2(2), 110.7(6)^\circ$ ], wie sie ähnlich auch bei  $\text{KCD}_3$  festgestellt wurde. Die  $\text{C}-\text{D}$ -Abstände wurden nicht für  $\text{Li}$ -

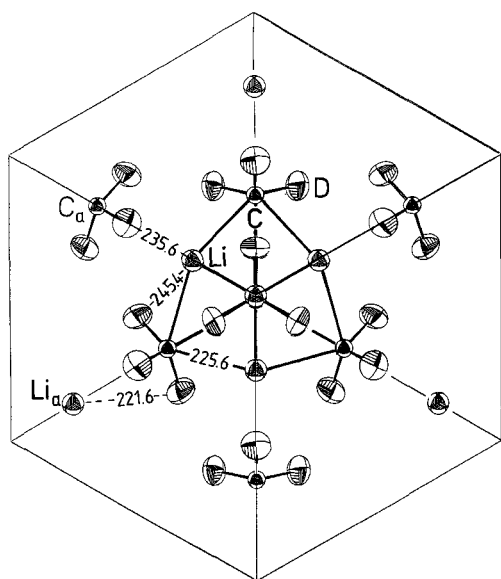


Abb. 3. ORTEP-Zeichnung der Elementarzelle von  $(\text{LiCD}_3)_4$ ; Blickrichtung  $[111]$ ;  $\text{Li}_4\text{C}_4$ -Gerüst des zentralen Tetramers hervorgehoben; die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Meßtemperatur 1.5 K

brationen korrigiert und werden daher bei 290 K um etwa 8 pm kürzer gefunden. Unbeeinflusst davon bleiben sowohl die Li–D als auch Li<sub>a</sub>–D-Abstände konstant.

Auf die schon häufig, auch konträr diskutierten Bindungsfragen sei hier nur kurz eingegangen (vgl. Lit.<sup>4)</sup>). Nach der heute vorherrschenden Meinung wird die Li–C-Bindung vorwiegend, jedoch nicht ausschließlich ionisch aufgefaßt. Aus einer theoretischen Rechnung<sup>13)</sup> (monomeres  $\text{LiCH}_3$ ) ergibt sich z. B. 80% Ionencharakter, jedoch sollten derartige Zahlenangaben nicht überbewertet werden<sup>14,15)</sup>. Der kovalente Bindungsbeitrag (Li–C-Mehrzentrenbindungen) manifestiert sich u. a. durch die schon lange NMR-spektroskopisch festgestellte <sup>6</sup>Li– und <sup>7</sup>Li–<sup>13</sup>C-Kopplung.

### IR-spektroskopische Untersuchungen

IR-spektroskopische Untersuchungen an Alkalimethyl-Verbindungen haben infolge großer Zersetzlichkeit häufig zu Fehlinterpretationen geführt. Verlässliche Messungen und Bandenzuordnun-

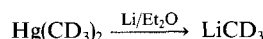
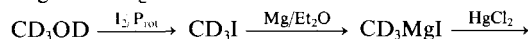
gen wurden erst von West und Glaze<sup>16)</sup> erzielt. In Anlehnung daran fanden wir für  $\text{LiCD}_3$  folgende Absorptionen (KBr):  $\tilde{\nu} = 2155 \text{ cm}^{-1}$  (st, C–D, asymm. stretch), 2020 (st, C–D, symm. stretch), 1145 und 1020 (st, C–D, bending), 830 (st, C–D, def), ca. 425 (st, br.) und 340 (C–Li, Gerüstschwingungen).

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Wir danken ferner dem *ILL* für die Ermöglichung der Neutronen-Beugungsuntersuchungen.

CAS-Registry-Nummern

$\text{LiCD}_3$ : 15772-82-4 /  $(\text{LiCD}_3)_4$ : 124177-28-2

- <sup>1)</sup> 39. Mitteilung: M. Geissler, J. Kopf, E. Weiss, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1395.
- <sup>2)</sup> E. Weiss, E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **2** (1964) 197.
- <sup>3)</sup> E. Weiss, G. Hencken, *J. Organomet. Chem.* **21** (1969) 265.
- <sup>4)</sup> E. Kaufmann, K. Raghavachari, A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **7** (1988) 1597.
- <sup>5)</sup> E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, *J. Organomet. Chem.* **358** (1988) 1. – <sup>5a)</sup> Auch folgender Syntheseweg<sup>5b)</sup> ist möglich:



- <sup>5b)</sup> B. Schubert, *Dissertation*, Universität Hamburg, 1982.
- <sup>6)</sup> H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) 65.
- <sup>7)</sup> J. K. Cockcroft: *PROFIL, A Rietveld Refinement Program with Chemical Constraints*, Institut Laue-Langevin, Grenoble (Frankreich).
- <sup>8)</sup> Verfeinerungsparameter:  $a$ ,  $x_{\text{Li}}$ ,  $x_{\text{C}}$ ,  $x_{\text{D}}$ ,  $z_{\text{D}}$ , Skalierungsfaktor, Nullpunktkorrektur, vier Linienformparameter ( $u$ ,  $v$ ,  $w$ , Gauß/Lorentz-Verhältnis), isotrope Temperaturfaktoren  $B_{\text{Li}}$ ,  $B_{\text{C}}$ , anisotrope für D; verwendete Streulängen<sup>9)</sup>: Li – 2.0300, C 6.6484, D 6.6740 fm.
- <sup>9)</sup> L. Koester, H. Rauch, *Recommended Values of Neutron Scattering Lengths*, IAEA Report No. 2517/RB, IAEA, Wien (1983).
- <sup>10)</sup> A. W. Hewat, C. Rieckel, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **35** (1979) 569.
- <sup>11)</sup> H. Köster, D. Thoennes, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **160** (1978) 1.
- <sup>12)</sup> H. Dietrich, *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 681; *J. Organomet. Chem.* **205** (1981) 291.
- <sup>13)</sup> A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 735.
- <sup>14)</sup> H. Schiffer, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **124** (1986) 172.
- <sup>15)</sup> F. E. G. Penotti, J. Gerratt, D. L. Cooper, M. Raimondi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **85** (1989) 151.
- <sup>16)</sup> R. West, W. Glaze, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 3580.

[286/89]

# Mononuclear Bis(diazadiene)ruthenium(0) Complexes and the Coupling of Butadiene to a Diazadiene System<sup>1)</sup>

Volker Rosenberger and Heindirk tom Dieck\*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Received September 8, 1989

**Key Words:** Diazadienes / Carbon-carbon coupling / Ruthenium(0) complexes / Ethylene complexes

Complexes  $(dad)_2RuCl_2$  (**1**) ( $dad = \text{diazadiene}$ ,  $RN = CR' - CR' = NR$ ) are reduced to  $(dad)_2Ru$  (**2**), which react with  $L = CO$  or ethylene to give  $(dad)_2RuL$  (**3**, **5**). Reduction of **1b** ( $R' = H$ ) with magnesium-butadiene or reaction of **2b** with buta-

diene leads to a new type of C-C coupling of butadiene to one of the diazadiene ligands (**6b**). Addition of CO induces a rearrangement to **7b** by a hydride shift.

Diazadienes ( $RN = CR' - CR' = NR$ ) have been shown to stabilize low formal oxidation states of transition metals<sup>2)</sup> and to act as versatile control ligands in numerous homogeneously catalyzed reactions<sup>3)</sup>. Iron halides form simple adducts of the type  $(dad)FeCl_2$ , which after reduction catalyze the cycloaddition of 1,3-dienes<sup>4)</sup> and numerous other reactions of dienes with alkynes, norbornadiene, or terminal olefins<sup>5)</sup>. In the presence of an excess of  $dad$  the reduction yields the four-coordinate complexes  $(dad)_2Fe$ <sup>6)</sup>. The chemistry of the homologue ruthenium with this ligand is rather different. Starting from ruthenium carbonyl, a very rich pattern of coordination modes was established by the groups of van Koten and Vrieze<sup>7)</sup>. The  $dad$  ligand can act not only in a normal chelate mode ( $\sigma-N$ ,  $\sigma-N'$ ), but can also provide 6 or even 8 electrons ( $\sigma-N$ ,  $\sigma-N'$ ,  $\pi-C = N$ ,  $\pi-C = N'$ ) in bridged complexes. Examples are also known of an addition reaction to one of the  $sp^2$  carbon atoms of the former diazadiene ligand occurring in iron or ruthenium carbonyl complexes<sup>8)</sup>. We wish to report here on a  $dad$  activation reaction in the reduction of a mononuclear ruthenium(II) precursor.

Although coordination compounds of composition  $[(dad)_2RuCl_2]$  (**1**) are easily prepared<sup>9)</sup>, starting from  $RuCl_3 \cdot x H_2O$ , it turned out to be quite difficult to reduce them to complexes **2** of composition  $(dad)_2Ru$ , the desired analogues of the above-mentioned iron complexes. Reduction of **1a** ( $R = 2,6-Me_2C_6H_3$ ,  $R' = CH_3$ ) in tetrahydrofuran with 2 equiv. of potassium gives a violet complex, which gives the correct analysis for **2a** and which is paramagnetic, as seen from NMR experiments. Although we do not yet know whether this is a mononuclear species, its reactions provide supporting evidence. Thus, **2a** reacts with carbon monoxide to give the monocarbonyl  $[(dad)_2Ru(CO)]$  (**3a**). With an excess of carbon monoxide the tricarbonyl  $[(dad)Ru(CO)_3]$  (**4a**) is formed, one diazadiene ligand being displaced from the metal. Both reactions are similar to those of the iron analogue<sup>2a)</sup>. Reduction of **1a** under an atmosphere of ethylene leads directly to the  $\eta^2$ -ethylene complex **5a**. Its structure at room temperature is either that of a trigonal bipyramid with the ethylene in an  $e$ -position or a distorted tetragonal pyramid of  $C_2$  symmetry with ethylene in the apical position. The two sets of ethylene protons show resonances at  $\delta = 0.43$  and  $4.65$  (230 K).

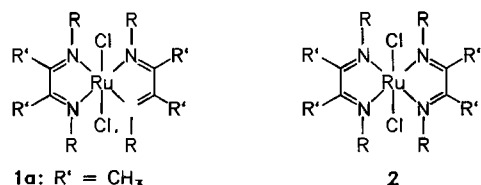
Reduction of the glyoxal-derived analogue **1b** ( $R = 2,6-Me_2C_6H_3$ ,  $R' = H$ ) with potassium gives a much more sensitive product, probably **2b**, which could not be isolated but was inter-

cepted in several ways. Reduction under carbon monoxide again affords a tricarbonyl **4b**, which was characterized by infrared spectroscopy. When the reduction is performed under ethylene, the complex **5b** is obtained. Its structure, although less rigid, resembles that of **5a** [ $\delta(C_2H_4) = 0.42$  and  $4.55$ ]; there is coalescence (around  $0^\circ C$ ) in going from a  $C_2$ -symmetrical ( $-50^\circ C$ ) to a pseudo- $C_{2v}$  species ( $+80^\circ C$ ). **5b** reacts smoothly with carbon monoxide to give the monocarbonyl **3b**, which shows  $C_{2v}$  symmetry by  $^1H$ - and  $^{13}C$ -NMR spectroscopy.

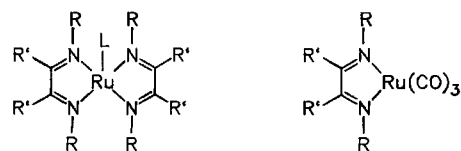
An interesting difference in reactivity of **1a** and **1b** is observed when the reduction is performed with magnesium-butadiene ( $Mg - C_4H_6 \cdot 2 THF$ <sup>5a)</sup>), conditions under which the above-mentioned iron compounds  $(dad)FeCl_2$  give an active butadiene dimerization catalyst<sup>4)</sup>. In a smooth reaction, **1a** is reduced to **2a**, **1b**, on the other hand gives  $[(dad)_2Ru(\text{butadiene})]$  (**6b**). The yellow, diamagnetic product is asymmetric, showing eight  $o$ -methyl resonances, but only signals for three azomethine hydrogen atoms of the former two  $dad$  ligands in **1b**. Spin-decoupling experiments reveal that butadiene is bound through a methylene group to an azomethine carbon atom, and the resulting  $\pi$ -allyl species is coordinated to the metal (see Scheme). The same product is obtained when solutions of **2b** are treated with butadiene.

As described above, carbon monoxide and ethylene form "normal" Ru(0) complexes **3b** and **5b**, while with butadiene an unusual organometallic Ru(II) species is formed. The coupling of the butadiene to the  $dad$  persists under the action of carbon monoxide, when a red, air-stable dicarbonyl **7b** is obtained. NMR experiments provide the information that one of the former methylene H-atoms (3-H, 4-H in **6b**) is now transferred to C-6, and an aziridine ring has probably been formed. Aziridine systems have been obtained from diazadienes when their anions were treated with *gem*-dichloro alkanes<sup>10)</sup>. The nature of the bonding of this new system to the metal is still unknown. So far, C-C coupling reactions to an azomethine carbon atom of a diazadiene, coordinated to transition metals, have only been reported for di- or oligonuclear complexes<sup>7,8)</sup>. Compounds **6b** and **7b** are thus the first examples to demonstrate that the reactivity of the diazadiene does not depend on the presence of two or more metal centers. Indeed, C-C bond formation of diazadiene with nucleophiles has been found in the reaction of free  $dad$  with main-group organometallics, parallel to the rather unexpected *N*-alkylation of  $dad$  with Grignard reagents

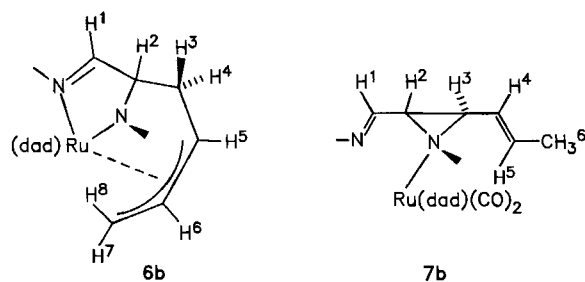
## Scheme

1a: R' = CH<sub>3</sub>

1b: R' = H

R = 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>

3: L = CO

5: L = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

or lithium alkyls<sup>11</sup>). The unusual and partly reversible reactions of **2b**, **5b**, and **6b** with molecular hydrogen are still under investigation.

This work was supported by the *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, Bonn, and the *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt.

## Experimental

All experiments were carried out under an atmosphere of dry argon. — IR: Perkin-Elmer spectrometer 325. — NMR: Bruker WP 80 SYFT, AM 360. — UV/VIS: Perkin-Elmer model 554. — Complexes **1** have been described earlier<sup>9</sup>.

*Bis(1,4-diazabutadiene)ruthenium(0) Complex 2a and Reaction with Carbon Monoxide to 3a, 4a:* To a blue solution of 472 mg (0.624 mmol) of **1a** in 30 ml of tetrahydrofuran, 50 mg (0.780 mmol) of potassium sand was added. During 5 h of stirring at room temp. the colour changed to a dark violet. After removal of the solvent the residue was extracted with 60 ml of hexane. Filtration and concentration to about 15 ml gave a crop of 183 mg (43%) of very air-sensitive, fine blue crystals of **2a** after cooling over ca. 12 h at  $-20^{\circ}\text{C}$ . — UV/VIS (hexane):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 648 nm (0.65), 560 (1.00), 480 (0.55). — <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 10.5, 10.3,  $-13.9$  (all br.).

**2a** can also be obtained by reduction of **1a** with magnesium—butadiene (Mg—C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> · 2 THF<sup>5a</sup>): 251 mg (0.33 mmol) of **1a** and 75 mg (0.34 mmol) of magnesium—butadiene immediately gave the violet solution colour of **2a**. The same workup procedure as above gave 65 mg (29%) of **2a**.

C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>Ru (685.93) Calcd. C 70.04 H 7.05 N 8.17  
Found C 70.21 H 6.97 N 7.96

A solution of **2a** in hexane was frozen and the nitrogen atmosphere exchanged for carbon monoxide. After melting of the solvent and without stirring the solution, the colour changed to blue, and after 15 min to dark red. The products were characterized by IR spectroscopy.

**3a:** UV/VIS (hexane):  $\lambda_{\text{max}}$  = 744 nm. — IR (hexane):  $\nu_{\text{CO}}$  = 1895 cm<sup>-1</sup>.

**4a:** UV/VIS (hexane):  $\lambda_{\text{max}}$  = 504 nm. — IR (hexane):  $\nu_{\text{CO}}$  = 2050 cm<sup>-1</sup>, 1974, 1960.

*Bis(1,4-diazabutadiene)( $\eta^2$ -ethylene)ruthenium(0) Complex 5a:* Under an atmosphere of ethylene 355 mg (0.47 mmol) of **1a** was stirred with a slight excess of potassium sand (39 mg, 1.00 mmol) for 5 h at room temp. in 40 ml of THF. The colour changed to green. After filtration, concentration to about 15 ml, and cooling to  $-20^{\circ}\text{C}$ , 215 mg (64%) of fine, dark crystals of **5a** was obtained. — UV/VIS (toluene):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 720 nm (1.00), 620 (0.85), 436 (0.90), 388 (0.90). — <sup>1</sup>H NMR ([D<sub>8</sub>]toluene, 355 K):  $\delta$  = 1.50 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 1.86 (s, 12H, N=CCH<sub>3</sub>), 2.16 (s, 12H, *o'*-CH<sub>3</sub>), 2.51 (br. s, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 6.80 (d, 4H, *m*-H), 6.93 (d, 4H, *m'*-H), 7.28 (t, 4H, *p*-H); at 230 K the C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> resonances appear at  $\delta$  = 0.43 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H), 4.65 (d, 2H).

*Synthesis of the Glyoxal-Derived Analogues 2b, 3b, and 4b:* As in the preparation of **2a**, only extremely air-sensitive violet solutions could be obtained, which probably contained **2b**. — UV/VIS (hexane):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 524 (1.00) nm, 600 (0.81) (sh), 480 (1.05) (sh). Addition of carbon monoxide gave similar colour changes as described for **3a**, **4a**. — IR (hexane):  $\nu_{\text{CO}}$  = 1910 cm<sup>-1</sup> (**3b**) and 2060, 1988, 1976 (**4b**).

*Carbonylbis(1,4-diazabutadiene)ruthenium(0) Complex 3b:* 165 mg (0.25 mmol) of **5b** (see below) was dissolved in 30 ml of toluene. The solution was frozen and the atmosphere of argon exchanged for carbon monoxide. Warming-up during 5 h was performed without stirring. The solvent was removed in vacuo from the very air-sensitive blue solution and the residue extracted with 50 ml of hexane. Reconcentration to 15 ml and cooling to  $-20^{\circ}\text{C}$  gave 51 mg (31%) of blue crystals of **3b**. — UV/VIS (hexane):  $\lambda_{\text{max}}$  = 714 nm. — IR (nujol mull):  $\nu_{\text{CO}}$  = 1910 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 360 MHz, 293 K):  $\delta$  = 1.87 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.39 (s, 12H, *o'*-CH<sub>3</sub>), 6.68 (d, 4H, *m*-H), 6.77 (d, 4H, *m'*-H), 6.77 (s, 4H, N=CH), 6.87 (t, 4H, *p*-H). — <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 90.5 MHz):  $\delta$  = 19.45 (CH<sub>3</sub>); 125.86, 129.19, 129.23, 131.78, 131.93 (arom. C); 148.94 (*i*-C); 153.90 (C=N); 197.0 (CO).

*Bis(1,4-diazabutadiene)( $\eta^2$ -ethylene)ruthenium(0) Complex 5b:* A slight excess of potassium sand (79 mg, 2.02 mmol) was added to a suspension of **1b** (663 mg, 0.95 mmol) in 60 ml of THF. After 8 h of stirring at room temp. the solvent was evaporated from the green solution. Extraction with 60 ml of toluene, concentration to 15 ml, and cooling over ca. 12 h to  $-20^{\circ}\text{C}$  gave 507 mg (81%) of blue crystals of **5b**. — UV/VIS (toluene):  $\lambda_{\text{max}}$  = 638 nm, 740 (sh), 444 (sh), 386. — <sup>1</sup>H NMR ([D<sub>8</sub>]toluene, 360 MHz, 353 K):  $\delta$  = 1.92 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 12H, *o'*-CH<sub>3</sub>), 2.5 (br. s, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 6.83 (d, 4H, *m*-H), 6.96 (d, *m'*-H), 7.07 (t, 4H, *p*-H), 7.29 (s, 4H, N=CH); (223 K):  $\delta$  = 0.42 (br. d, <sup>3</sup>J  $\approx$  7 Hz, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>); 1.79, 2.14, 2.25, 2.28 (each: s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>); 4.55 (d, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>); 6.6–7.4 (complex m, 16H, 12 arom. H and 4 N=CH). — <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 273 K, 25.1 MHz):  $\delta$  = 18.8, 19.4 (*o*-CH<sub>3</sub>); 52.0 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>); 52.0 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>); 124.77, 127.71, 128.30, 130.64, 132.70 (arom. C); 148.73 (*i*-C); 155.51 (N=CH).

*Synthesis of the Butadiene Coupling Product 6b:* Under an atmosphere of argon, magnesium—butadiene (Mg—C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> · 2 THF<sup>5a</sup>) (152 mg, 0.68 mmol) was added to a suspension of **1b** (453 mg, 0.65



mmol) in 50 ml of THF. The colour changed immediately from blue to yellow. After some stirring the solvent was evaporated, the air-sensitive residue extracted with 50 ml of toluene, and the filtrate concentrated to 15 ml. Addition of 5 ml of hexane and cooling to  $-20^{\circ}\text{C}$  afforded, after 7 d, 122 mg (27%) of fine brown crystals of **6b**. — UV/VIS (toluene):  $\lambda_{\text{max}} = 452 \text{ nm}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 360 MHz):  $\delta = 1.71, 1.81, 1.91, 2.24, 2.30$  (2x), 2.35, 2.63 (each: s, *o*-CH<sub>3</sub>); 6.73–7.34 (complex m, 12H, arom. H); 7.35, 7.80 (each: d,  $^3J = 1.1 \text{ Hz}$ , HC=N). For the numbering of H<sup>1</sup>–H<sup>8</sup> see Scheme; assignments by decoupling experiments:  $\delta = 8.25$  (d,  $^3J_{1,2} = 6.5 \text{ Hz}$ , H<sup>1</sup>), 5.47 (m,  $^3J_{4,5} = 6.4$ ,  $^3J_{3,5} = 9.9$ ,  $^3J_{5,6} = 7.6 \text{ Hz}$ , H<sub>3</sub>), 4.78 (pseudo-t,  $^3J_{2,3} = 6.5$ ,  $^3J_{2,4} < 1 \text{ Hz}$ , H<sup>2</sup>), 4.63 (m,  $^3J_{6,7} = 6.5$ ,  $^3J_{6,8} = 9.7 \text{ Hz}$ , H<sup>6</sup>), 3.40 (m,  $^2J_{7,8} = 2.2 \text{ Hz}$ , H<sup>7</sup>), 3.25 (m,  $^3J_{6,8} = 9.7 \text{ Hz}$ , H<sup>8</sup>), 2.46 (m,  $^2J_{3,4} = 12.9 \text{ Hz}$ , H<sup>4</sup>), 0.95 (m, H<sup>5</sup>). —  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 90.5 MHz):  $\delta = 18.01, 18.35$  (2), 18.44 (2) 20.69, 20.81, 22.28 (*o*-CH<sub>3</sub>); 32.96, 35.90, 82.35, 94.70, 99.84 (C-2–C-6); 123.77, 124.02, 125.82, 127.35, 128.16, 128.41, 128.63, 128.67, 128.83, 129.27 (arom. C); 142.96, 151.00, 153.8, 159.9, 170.35 (*i*-C, N=CH).

**Carbon Monoxide Addition Product 7b**: Over a frozen solution of 153 mg (0.22 mmol) of **6b** in diethyl ether the atmosphere of argon was exchanged for carbon monoxide. During 3 h of warming-up without stirring the colour changed from yellow to red. After 8 h 51 mg (31%) of fine, red, rather stable crystals of **7b** were obtained. — UV/VIS (toluene):  $\lambda_{\text{max}} = 524 \text{ nm}$ . — IR (KBr):  $\nu_{\text{CO}} = 2003, 1937 \text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 360 MHz):  $\delta = 2.18, 2.20$  (3x), 2.26, 2.49, 2.50, 2.85 (each: s, 3H, *o*-CH<sub>3</sub>); 6.84 (s, 1H, N=CH); 7.02–7.28 (complex m, 12 arom. H); 7.48 (1H, N=CH<sup>+</sup>). For the numbering of H<sup>1</sup>–H<sup>6</sup> see Scheme; assignments by decoupling experiments:  $\delta = 1.84$  (dd,  $^3J_{5,6} = 6.8$ ,  $^4J_{4,6} = 1.7 \text{ Hz}$ , 3H, H<sup>6</sup>), 3.79 (dd,  $^3J_{2,3} = 7.4$ ,  $^3J_{3,4} = 11.2 \text{ Hz}$ , H<sup>3</sup>), 4.93 (t,  $^3J_{1,2} = ^3J_{2,3} = 7.4 \text{ Hz}$ , H<sup>2</sup>), 5.65 (dq,  $^3J_{4,5} = 10.9 \text{ Hz}$ , H<sup>5</sup>), 6.62 (pseudo-t, H<sup>4</sup>), 8.40 (d, H<sup>1</sup>).

$\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{H}_4\text{O}_2\text{Ru}$  (739.93) Calcd. C 68.18 H 6.27 N 7.57  
Found C 66.65 H 6.12 N 7.80

#### CAS Registry Numbers

**1a**: 90742-40-8 / **1b**: 90742-41-9 / **2a**: 123594-66-1 / **2b**: 123594-67-2 / **3a**: 123594-68-3 / **3b**: 123594-69-4 / **4a**: 123594-70-7 / **4b**:

123594-71-8 / **5a**: 123594-72-9 / **5b**: 123594-73-0 / **6b**: 123594-74-1 / **7b**: 123594-75-2 / Mg–C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> · 2 THF: 83995-88-4 / butadiene: 106-99-0 / ethylene: 74-85-1

- <sup>1)</sup> Ruthenium Complexes with Diazadienes, XI; Part X: H. tom Dieck, I. Kleinwächter, E. T. K. Haupt, D. Bolze-Kuhr, *J. Organomet. Chem.* **365** (1989) 351.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> H. tom Dieck, R. Diercks, L. Stamp, H. Bruder, T. Schuld, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1943. — <sup>2b)</sup> H. tom Dieck, W. Kollvitz, I. Kleinwächter, *Organometallics* **5** (1986) 1449. — <sup>2c)</sup> M. Svoboda, H. tom Dieck, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 814. <sup>2d)</sup> H. tom Dieck, A. Kinzel, *Angew. Chem.* **91** (1979) 344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 324.
- <sup>3)</sup> H. tom Dieck, C. Munz, J. Ehlers in *Organometallics in Organic Synthesis*, vol. 2 (H. Werner, G. Erker, Eds.), Springer-Verlag, Heidelberg 1989; H. tom Dieck, A.-M. Lauer, L. Stamp, R. Diercks, *J. Mol. Catal.* **35** (1986) 317; M. Brockmann, H. tom Dieck, I. Kleinwächter, *J. Organomet. Chem.* **309** (1986) 345.
- <sup>4)</sup> H. tom Dieck, J. Dietrich, *Chem. Ber.* **117** (1984) 694; H. tom Dieck, J. Dietrich, *Angew. Chem.* **97** (1985) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 781.
- <sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> H. tom Dieck, R. Diercks, *Angew. Chem.* **95** (1983) 801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 778; *Angew. Chem. Suppl.*, **1983**, 1138. — <sup>5b)</sup> H. tom Dieck, M. Mallien, R. Diercks, *J. Mol. Catal.* **51** (1989) 53. — <sup>5c)</sup> H. tom Dieck, J. Ehlers, patent application P 39 06434.4, March 1, 1989.
- <sup>6)</sup> H. tom Dieck, H. Bruder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 24, and ref. <sup>2a)</sup>.
- <sup>7)</sup> For a review see: G. van Koten, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.* **21** (1982) 151.
- <sup>8)</sup> L. H. Staal, L. H. Polm, R. W. Balk, G. van Koten, K. Vrieze, A. M. F. Brouwers, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 3343; L. H. Staal, G. van Koten, K. Vrieze, B. van Santen, C. H. Stam, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3598; J. Keijsers, L. Polm, G. van Koten, K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta* **103** (1985) 137; L. H. Polm, C. J. Elsevier, G. van Koten, J. M. Ernsting, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *Organometallics* **6** (1987) 1096; F. Muller, G. van Koten, M. J. A. Kraakman, K. Vrieze, R. Zoet, *Organometallics* **8** (1989) 982.
- <sup>9)</sup> H. tom Dieck, W. Kollvitz, I. Kleinwächter, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2685.
- <sup>10)</sup> H. tom Dieck, E. Haupt, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1540.
- <sup>11)</sup> H. tom Dieck, L. Stamp, *J. Organomet. Chem.* **277** (1984) 297; H. tom Dieck, L. Stamp, *Chem. Ber.*, im Druck.

[290/89]

# Synthesis and Properties of Trimethyl[1,2,4-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]titanium

Jun Okuda

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Received September 19, 1989

**Key Words:** Cyclopentadienyl ligand, sterically demanding / Titanium alkyl complex / Cyclopentadienyl, 1,2,4-tris(trimethylsilyl)-

A new polyalkyl complex of titanium, trimethyl[1,2,4-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]titanium,  $[\eta^5\text{-}1,2,4\text{-}(\text{SiMe}_3)_3\text{C}_5\text{H}_2\text{-}]$

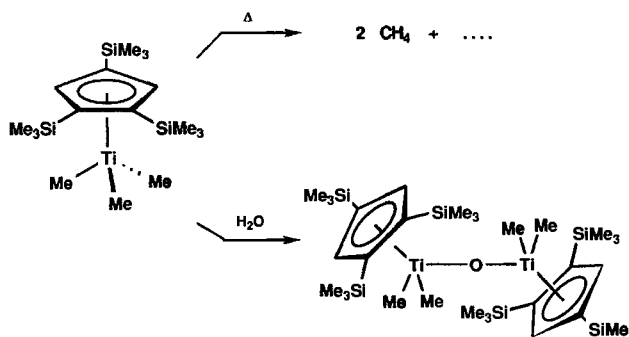
$\text{TiMe}_3$ , has been synthesized and found to be thermally stable up to 110°C.

In search of titanium alkyl complexes relevant to the homogeneous Ziegler-Natta polymerization of  $\alpha$ -olefins, (cyclopentadienyl)trimethyltitanium ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) $\text{TiMe}_3$  was prepared as early as in 1960<sup>2,3)</sup> Apart from the report that it catalyzes stereoselective polymerization of propylene when supported on  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ <sup>4)</sup> and a study on its reactivity with small molecules<sup>5)</sup>, no further investigations on this notoriously thermally labile titanium half-sandwich complex appear to have been performed<sup>6)</sup>. Only recently it has been discovered that the pentamethylcyclopentadienyl analog ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) $\text{TiMe}_3$  has sufficient thermal stability to allow its reaction chemistry to be explored in more detail<sup>7)</sup>. We report here that by utilizing the sterically demanding  $\text{Si}_3\text{Cp}$  ligand [ $\text{Si}_3\text{Cp} = \eta^5\text{-}1,2,4\text{-}(\text{SiMe}_3)_3\text{C}_5\text{H}_2\text{-}$ ] a similarly thermally stable trimethyl complex of titanium can be prepared.

While reactions of  $\text{TiCl}_4$  with  $\text{Li}(\text{Si}_3\text{Cp})$  failed to give any tractable material under a variety of conditions examined, stirring a mixture of  $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$  and  $\text{Li}(\text{Si}_3\text{Cp})$  in THF for two days at room temperature results in the formation of a turquoise solution from which extremely air-sensitive  $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{TiCl}_2(\text{THF})$  can be isolated<sup>8)</sup>. Treatment of this solution in situ with conc. HCl furnishes pentane-soluble orange crystals of the key-compound  $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{TiCl}_3$  in moderate to good yields after workup. Elemental analysis and  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-, and IR-spectroscopic as well as MS data straightforwardly establish the structure to be that of a usual three-legged piano stool. It is noteworthy that even by using excess  $\text{Li}(\text{Si}_3\text{Cp})$  and elevated reaction temperatures no titanocene derivative  $(\text{Si}_3\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$  is formed, reflecting the extreme steric situation as generated by the  $\text{Si}_3\text{Cp}$  ligand<sup>9)</sup>.

Alkylation of  $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{TiCl}_3$  with three equivalents of  $\text{LiMe}$  in ether at low temperatures leads smoothly to a yellow solution with concomitant precipitation of  $\text{LiCl}$ . After workup yellow, highly moisture-sensitive, sublimable crystals of  $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{TiMe}_3$  are isolated in nearly quantitative yield. Elemental analysis and  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR-spectroscopic as well as MS data clearly confirm the expected constitution. Thus, the three methyl groups attached to the titanium atom give rise to a sharp singlet at  $\delta = 1.46$  in the  $^1\text{H}$ - and a quadruplet with  $^1J(\text{C},\text{H}) = 120$  Hz at  $\delta = 57.6$  in the  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum. The IR spectrum exhibiting no abnormal absorptions as well as the value for  $^1J(\text{C},\text{H})$  exclude the presence of any agostic interactions of the three methyl groups with the titanium center.

According to thermogravimetric and GC/MS analysis,  $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{TiMe}_3$  melts at 58°C without decomposition and loses approximately two equivalents of methane at 120°C. This thermal behavior is in strong contrast to that of  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiMe}_3$ , which is reported to decompose already at room temperature<sup>1,2)</sup>, and may be explained by efficient blocking of bimolecular decomposition pathways due to the steric bulk of the  $\text{Si}_3\text{Cp}$  ligand. The extreme sensitivity of  $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{TiMe}_3$  toward moisture has its origin in the ready reaction with  $\text{H}_2\text{O}$  to give the binuclear oxo-bridged complex  $[(\text{Si}_3\text{Cp})\text{TiMe}_2]_2(\mu\text{-O})$ , which can be isolated as pale yellow, fairly air-stable crystals and characterized by analytical and spectroscopic methods. In particular, the IR spectrum exhibits an intense band at  $780\text{ cm}^{-1}$  that is assigned to the asymmetric  $\nu(\text{TiOTi})$  mode. Other oxo derivatives as observed during the sequential hydrolysis of  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TiMe}_3$ <sup>10)</sup> are not detected.



Generous support by the *Stiftung Volkswagenwerk* and the *Bund der Freunde der TU München* is gratefully acknowledged. We thank Prof. *W. A. Herrmann* for his kind interest and Dipl.-Chem. *W. Wagner* for thermolysis studies.

## Experimental

All manipulations were carried out by using Schlenk or vacuum-line techniques under nitrogen. —  $^1\text{H}$ -NMR spectra: Jeol JNM-GX 270 or 400. — IR spectra: Nicolet 5-DX. — Mass spectra: Varian

311 A. — Melting points were determined in sealed tubes and are not corrected.

*Trichloro[tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]titanium* [(Si<sub>3</sub>Cp)-TiCl<sub>3</sub>]: To a suspension of 10 mmol of tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium in 50 ml of THF was added TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> (3.71 g, 10 mmol) at -110°C. The mixture was allowed to warm up to room temp. with vigorous stirring and then was refluxed for 2 h. The turquoise mixture was cooled to -78°C and treated dropwise with 1 ml of conc. HCl. The solvent was removed in vacuo and the residue extracted with 3 × 15 ml of pentane. The extracts were filtered through kieselguhr, the filtrate was concentrated until incipient crystallization and cooled to -40°C to afford well-formed orange crystals; yield 2.60 g (60%), m.p. 132°C. — <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = 0.25 (s, 9H, SiCH<sub>3</sub>), 0.32 (s, 18H, SiCH<sub>3</sub>), 7.61 (s, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = -0.50 (SiCH<sub>3</sub>), 0.76 (SiCH<sub>3</sub>), 141.51, 148.54, 150.07 (ring C). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2958 cm<sup>-1</sup> m, 1251 m, 1101 m, 983 m, 930 m, 904 w, 842 vs, 758 m, 623 w, 466 mw, 437 mw, 405 mw. — EI MS (70 eV): *m/z* (%) = 421 (70) [M<sup>+</sup> - Me], 406 (14) [M<sup>+</sup> - 2 Me].

C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>Cl<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>Ti (435.1) Calcd. C 38.58 H 6.71 Cl 24.39  
Found C 38.31 H 6.62 Cl 23.91

*Trimethyl[tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]titanium*: To a solution of (Si<sub>3</sub>Cp)TiCl<sub>3</sub> (435 mg, 1.0 mmol) in 20 ml of ether was added a 1.6 M solution of methyllithium in ether (1.9 ml, 3.0 mmol), and the mixture was allowed to warm up slowly to -40°C, during which a turbid yellow mixture formed. The solvent was removed in vacuo at -18°C and the residue extracted with 3 × 10 ml of cold pentane. The extracts were filtered through kieselguhr, the filtrate was concentrated and nucleated with seed crystals. Cooling to -78°C afforded yellow crystals; yield 300 mg (80%), m.p. 58°C, dec. above 110°C. — <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = 0.14 (s, 9H, SiCH<sub>3</sub>), 0.26 (s, 18H, SiCH<sub>3</sub>), 1.46 (s, 9H, TiCH<sub>3</sub>), 6.92 (s, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = -0.19, 1.19 [q, <sup>1</sup>J(C,H) = 119 Hz, SiCH<sub>3</sub>], 64.29 [q, <sup>1</sup>J(C,H) = 120 Hz, TiCH<sub>3</sub>], 130.42 [d, <sup>1</sup>J(C,H) = 168 Hz, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>], 134.82 (s, CSi). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2955 cm<sup>-1</sup> m, 2899 m, 2875 m, 1404 w, 1250 s, 1102 s, 999 s, 939 m, 837 vs, 755 s, 640 m, 503 m, 432 w. — EI MS (70 eV): *m/z* (%) = 359 (5) [M<sup>+</sup> - Me], 327 (45) [M<sup>+</sup> - 2 MeH, - Me].

C<sub>17</sub>H<sub>38</sub>Si<sub>3</sub>Ti (374.7)  
Calcd. C 54.50 H 10.22 Si 22.49 Ti 12.79  
Found C 53.85 H 9.84 Si 22.70 Ti 12.84

*(μ-Oxo)bis{dimethyl[tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]titanium}*: A solution of (Si<sub>3</sub>Cp)TiMe<sub>3</sub> (375 mg, 1.0 mmol) in 20 ml of ether was treated with water (18 mg, 1.0 mmol) and stirred at room temp. until gas evolution ceased. After filtration the pale yellow solution was concentrated and cooled to -78°C to give pale yellow flakes; yield 350 mg (90%), m.p. 145°C (dec.). — <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = 0.26 (s, 9H, SiCH<sub>3</sub>), 0.43 (s, 18H, SiCH<sub>3</sub>), 1.17 (s, 6H, TiCH<sub>3</sub>), 6.99 (s, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = 0.34, 1.60 [q, <sup>1</sup>J(C,H) = 120 Hz, SiCH<sub>3</sub>], 57.11 [q, <sup>1</sup>J(C,H) = 123 Hz, TiCH<sub>3</sub>], 131.42 (s, CSi), 131.92 [d, <sup>1</sup>J(C,H) = 168 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>], 136.36 (s, CSi). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2954 cm<sup>-1</sup> m, 2899 m, 2875 m, 1404 w, 1250 s, 1104 s, 1000 s, 938 m, 838 vs, 783 vs, 755 s, 641 m, 501 m, 432 w, 406 w. — EI MS (70 eV): *m/z* (%) = 704 (1) [M<sup>+</sup> - 2 Me], 689 (1) [M<sup>+</sup> - 3 Me], 673 (5) [M<sup>+</sup> - 4 Me].

C<sub>32</sub>H<sub>70</sub>OSi<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub> (735.2) Calcd. C 52.28 H 9.60  
Found C 51.85 H 9.84

#### CAS Registry Numbers

[(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O: 123775-82-6 / (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>TiMe<sub>3</sub>: 123775-81-5 / (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>TiCl<sub>3</sub>: 123775-80-4 / TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>: 18039-90-2 / (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>Li: 97535-99-4

- Part X: J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **375** (1989) C13.
- U. Giannini, S. Cesca, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 19.
- K. Clauss, H. Bestian, *Liebigs Ann. Chem.* **654** (1962) 8; M. L. H. Green, C. R. Lucas, *J. Organomet. Chem.* **73** (1974) 259.
- J. C. W. Chien, J. T. T. Hsieh, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **14** (1976) 1915.
- R. J. H. Clark, J. A. Stockwell, J. D. Wilkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 120.
- For alkoxy derivatives see: C. Blandy, R. Guerreiro, D. Gervais, *J. Organomet. Chem.* **128** (1977) 415; M. Basso Bert, D. Gervais, *ibid.* **165** (1979) 209.
- M. Mena, P. Royo, R. Serrano, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **8** (1989) 476; J. C. Flores, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 617; H. W. Roesky, Y. Bai, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **101** (1989) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 754.
- J. Okuda, unpublished results.
- J. Okuda, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1899.
- S. G. Blanco, M. P. G. Sal, S. M. Carreras, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1572.

[299/89]

# Difluoro- and Dichlorodioxasilirane

Andreas Patyk<sup>a</sup>, Wolfram Sander<sup>\*a</sup>, Jürgen Gauss<sup>\*)b</sup>, and Dieter Cremer<sup>\*)\*b</sup>

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>a</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Köln<sup>b</sup>,  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Received October 3, 1989

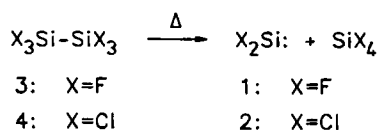
**Key Words:** Dioxasilirane / Silylene oxidation / Matrix isolation

The reaction of difluorosilylene and dichlorosilylene with molecular oxygen in Ar matrices has been investigated. Under the reaction conditions the silylenes proved to be of low thermal reactivity, and irradiation in the UV/VIS was necessary

to produce difluorodioxasilirane and dichlorodioxasilirane, respectively. The IR spectra have been assigned by isotopic labelling and by comparison with ab initio calculations.

Within the last few years dioxiranes have matured from rather exotic species isolable only under cryogenic conditions<sup>1,2</sup> or requiring methods for the synthesis not available in most laboratories<sup>3–6</sup> to powerful new oxidation reagents<sup>7–10</sup>. We therefore found it worthwhile to investigate the properties of sila analogues of these interesting compounds. The first dioxasilirane which has been characterized has been synthesized by direct reaction of dimethylsilylene and molecular oxygen (<sup>3</sup>O<sub>2</sub>) in argon at cryogenic temperatures<sup>11</sup>. To explore the scope of this reaction, we examined the oxidation of difluorosilylene (1) and dichlorosilylene (2).

The silylenes 1 and 2 were generated by flow pyrolysis (3: *T* = 850°C, 4: *T* = 800°C) of hexafluorodisilane<sup>12</sup> (3) and hexachlorodisilane<sup>13</sup> (4), respectively, and trapping the products in Ar at 10 K.



Comparison of the matrix IR data with the published data of 1<sup>12</sup> and 2<sup>13</sup> showed that the silylenes [1: IR (Ar, 10 K):  $\tilde{\nu}$  = 852.4, 842.5 cm<sup>-1</sup>; 2: IR (Ar, 10 K):  $\tilde{\nu}$  = 512.0, 509.6, 501.4, 498.9 cm<sup>-1</sup>] and the tetrahalosilanes were the major products.

Interestingly, no thermal reaction of 1 or 2 with <sup>3</sup>O<sub>2</sub> was observed in the gas phase or in O<sub>2</sub>-doped Ar matrices at low temperature (10–45 K). Even a large excess of <sup>3</sup>O<sub>2</sub> in the pyrolysis zone did not lead to the formation of oxidation products, which demonstrates the low reactivity of 1 and 2 compared to dimethylsilylene<sup>11</sup>. Due to this inertness, 1 and 2 can be isolated in pure O<sub>2</sub> matrices. Warming the O<sub>2</sub> matrices from 10 to 45 K produced no new compounds, although the formation of Si–O bonds is expected to be highly exothermic. IR bands of 1 and 2 exhibit shifts of several cm<sup>-1</sup> in O<sub>2</sub> compared to Ar, which may be explained by perturbations of the molecules in different matrices<sup>14</sup>. However, when 1 was isolated in O<sub>2</sub>-doped Ar matrices with a comparatively low O<sub>2</sub> content (0.5–2.0% O<sub>2</sub>), a splitting of the IR bands into two components ( $\tilde{\nu}$  = 852.4, 842.5 and 856.2, 847.3 cm<sup>-1</sup>) is observed. The appearance of a new set of bands at higher frequencies indicates the for-

mation of a complex between silylene 1 and molecular oxygen. Although the structure of this complex is unknown, the absence of line broadening implies a distinct structure.

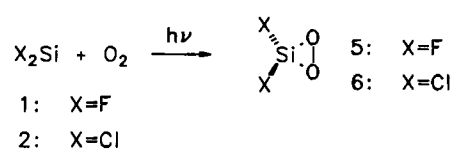
Irradiation of 1 or 2 in Ar/O<sub>2</sub> matrices with UV/VIS light produced new products 5 (Table 1) and 6 (Table 2), respectively, which proved to be completely stable towards short-wavelength UV light ( $\lambda$  > 220 nm). The photooxidation of 1 starts at 365 nm and the oxidation of 2 at 575 nm irradiation. In Ar matrices doped with 1% O<sub>2</sub>, only the oxygen complex of 1 is converted into 5, while in pure O<sub>2</sub> matrices complete conversion is observed.

Table 1. IR-spectroscopic data of 5, matrix-isolated in O<sub>2</sub> at 10 K, and ab initio data of 5, calculated at the HF/6-31 G\*\*//HF/6-31 G\* level (scaled by 0.93)

$\nu^{a)}$	Matrix			$\nu^{a)}$	6-31 G*			Assign- ment <sup>e)</sup>
	<i>I</i> <sup>b)</sup>	$\Delta_1^{c)}$	$\Delta_2^{d)}$		<i>I</i> <sup>b)</sup>	$\Delta_1^{c)}$	$\Delta_2^{d)}$	
1155.2								
1153.5	1.0	-9.6	-19.3	1120	1.0	-12.7	-25.9	$\delta_s$ (Si–F)
1152.0								
1150.8								
1013.7	0.86	-0.5	-3.7	967	0.87	-0.1	-0.1	$\delta_{as}$ (Si–F)
862.7	0.02	- <sup>n)</sup>	-32.4	800	0.12	-9.0	-26.2	$\delta_s$ (Si–O)
				615	0.08	-13.7	-28.1	$\delta$ (O–O)

<sup>a)</sup> Wavelength in cm<sup>-1</sup>. — <sup>b)</sup> Rel. intensity. — <sup>c)</sup> Isotopic shift if one <sup>16</sup>O atom is replaced by <sup>18</sup>O. — <sup>d)</sup> Isotopic shift if two <sup>16</sup>O atoms are replaced by <sup>18</sup>O. — <sup>e)</sup> Approximate description on the basis of observed isotopic shifts and the calculated mode vectors. — <sup>n)</sup> This weak peak of the mixed <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O isotopomer could not be observed.

Compounds 5 and 6 have been assigned the structure of difluorodioxasilirane and dichlorodioxasilirane. This assignment is based on isotopic labelling experiments, comparison with the IR data of dimethyldioxasilirane<sup>11</sup>, and ab initio calculations.



<sup>\*)</sup> Present address: Department of Chemistry, University of Göteborg, Kemigården 3, S-41296 Göteborg, Sweden.

Table 2. IR-spectroscopic data of **6**, matrix-isolated in O<sub>2</sub> at 10 K

$\nu^a)$	$I^b)$	$\Delta_1^c)$	$\Delta_2^d)$	Assignment <sup>e)</sup>
1054.4	1.0	-14.5	-30.9	$\delta_s$ (Si-O)
649.9	0.71	0	0	
647.0	0.63	0	0	$\delta$ (Si-Cl)
576.1	0.30	-11.1	21.1	$\delta$ (O-O)

<sup>a)</sup> Wavelength in cm<sup>-1</sup>. — <sup>b)</sup> Rel. intensity. — <sup>c)</sup> Isotopic shift if one <sup>16</sup>O atom is replaced by <sup>18</sup>O. — <sup>d)</sup> Isotopic shift if two <sup>16</sup>O atoms are replaced by <sup>18</sup>O. — <sup>e)</sup> Approximate description on the basis of observed isotopic shifts.

The symmetry of **5** and **6** can be established by isotopic labelling of the O atoms. <sup>18</sup>O-labels are easily introduced by using <sup>18</sup>O<sub>2</sub> or mixtures of <sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O, and <sup>18</sup>O<sub>2</sub> to react with the silylenes **1** and **2**<sup>11)</sup>. Replacing one <sup>16</sup>O atom in **5** by <sup>18</sup>O shifts the strong band at  $\tilde{\nu} = 1153$  cm<sup>-1</sup> (four peaks between 1155.2 and 1150.8 cm<sup>-1</sup>) by 9.6 cm<sup>-1</sup> to lower frequencies while replacing both <sup>16</sup>O atoms leads to a shift of 19.3 cm<sup>-1</sup> (Table 1). If a 1:2:1 mixture of <sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O, and <sup>18</sup>O<sub>2</sub> is used, a symmetrical triplet with the centre band having twice the intensity of the outer bands is observed (Figure 1). This proves the equivalence of the O atoms, as it is required for a molecule with C<sub>2v</sub> symmetry. In a similar way it can be shown that the O atoms in **6** are also equivalent.

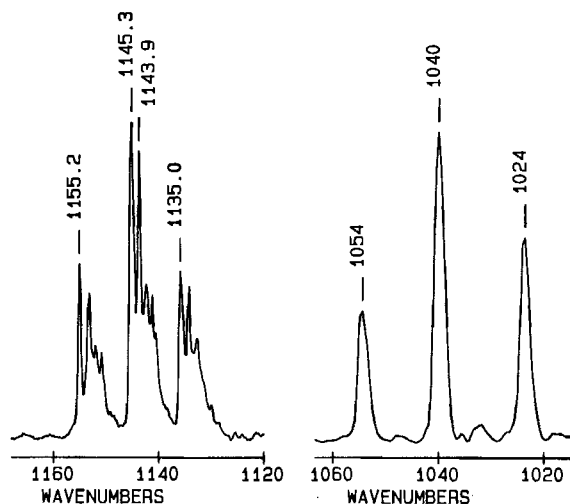
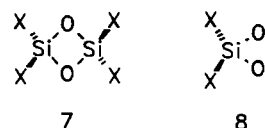


Figure 1. IR spectra (wavenumbers, cm<sup>-1</sup>) showing a 1:2:1 mixture of <sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O, and <sup>18</sup>O<sub>2</sub> isotopomers of **5** (left) and **6** (right). Bands assigned to the <sup>16</sup>O<sub>2</sub> isotopomers are at higher frequencies, bands assigned to the <sup>18</sup>O<sub>2</sub> isotopomers at lower frequencies. The additional splitting of the bands of **5** into four components is caused by matrix site effects

Other possible structures with the same symmetry are the 1,3-disiladioxetane **7** and the bioxysilane **8**. The four-membered ring **7** is excluded by the chemistry of the formation of **5** and **6**. These compounds are formed under a variety of conditions (mixtures of Ar, Xe, and O<sub>2</sub> with 0.50–100% O<sub>2</sub>) during the photolysis at 10 K, where the mobility of **1** and **2** is very low and the formation of

dimers has not been observed. The silylenes are highly diluted (only 500 ppm of **3** and **4** in the gas mixtures) and in the absence of O<sub>2</sub> completely stable towards UV irradiation. Thus it is very unlikely that products which require the proximity of two molecules **5** or **6** are formed.

Diradical **8** should have a very low barrier towards ring closure and is excluded by the assignment of a band attributed to the O–O stretching mode in **6** (Table 2). The corresponding vibration in **5** is too weak to be observed, but the observed vibrations are in good agreement with the ab initio calculation (Table 1).



Dimethyldioxasilirane is sensitive towards UV irradiation<sup>11)</sup> while **5** and **6** are completely stable. This difference is explained by the high stability of the Si–X bond (X = F, Cl) compared to the Si–C bond. The only possible photochemistry is the cleavage of the O–O bond to give diradical **8**. Because of the low migratory aptitude of X and the low thermodynamic stability of rearranged products the only intramolecular possibility to stabilize is ring closure to give back **5** or **6**.

This work was supported by the *Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 247)* and the *Fonds der Chemischen Industrie*. We thank Prof. R. Gleiter for supporting this work. Calculations have been done with a CRAY-XMP 48 at the NSC in Linköping, Sweden.

- I. R. Dunkin, C. J. Shields, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 154.
- <sup>2a)</sup> W. W. Sander, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 2091. — <sup>2b)</sup> W. W. Sander, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 333. — <sup>2c)</sup> W. W. Sander, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 121.
- Minnesota Mining and Manufg. Co. (R. L. Talbott, P. G. Thompson, Inv.), U. S. 3632606 (January 1, 1972) [*Chem. Abstr.* **76** (1972) 99638t].
- F. J. Lovas, R. D. Suenram, *Chem. Phys. Lett.* **51** (1977) 453.
- R. I. Martinez, R. E. Huie, J. T. Herron, *Chem. Phys. Lett.* **51** (1977) 457.
- R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5117.
- A. L. Baumstark, P. C. Vasquez, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 3437.
- R. Curci, M. Fiorentino, M. R. Serio, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 155.
- <sup>9a)</sup> R. W. Murray, R. Jeyaraman, L. Mohan, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2470. — <sup>9b)</sup> R. W. Murray, R. Jeyaraman, M. K. Pillay, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 746. — <sup>9c)</sup> R. W. Murray, R. Jeyaraman, L. Mohan, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 2335. — <sup>9d)</sup> R. W. Murray, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1187.
- W. Adam, R. Curci, J. O. Edwards, *Acc. Chem. Res.* **22** (1989) 205.
- A. Patyk, W. Sander, J. Gauss, D. Cremer, *Angew. Chem.* **101** (1989) 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 898.
- D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 4269.
- D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 1938.
- B. Meyer, *Low Temperature Spectroscopy*, American Elsevier Publishing Company, New York 1971.

[321/89]

# Reductive Coupling by Chromium(0) – (Bibenzyl)- and (Stilbene)tricarbonylchromium(0) Complexes by a One-Pot Reaction from Benzylic Halides

Hans G. Wey and Holger Butenschön\*

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr 1, Federal Republic of Germany

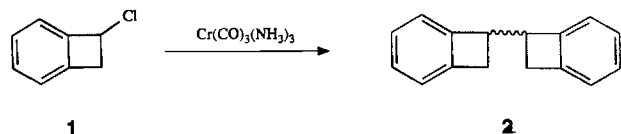
Received June 5, 1989

**Key Words:** (Bibenzyl)tricarbonylchromium(0) / Reductive coupling by Cr(0) / (Stilben)tricarbonylchromium(0)

Reaction of  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$  with benzylic mono-, di-, and trihalides leads to the formation of 1,2-diarylethanes, -ethenes, and diphenylethyne in satisfactory yields. Di(halomethyl)benzene derivatives yield product mixtures containing both reduction products and coupling products. With a higher excess

in chromium(0), under otherwise unchanged reaction conditions, the corresponding (arene)tricarbonylchromium(0) complexes of the coupling products are formed in a one-pot reaction from the benzylic halides.

Arenetricarbonylchromium(0) complexes<sup>1</sup> are normally prepared by reaction of the ligands with appropriate chromium(0) reagents [e.g.  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ ]. In contrast, tricarbonylchromium(0) complexes of benzylic halides are usually prepared by an indirect route via the benzylic alcohols<sup>2</sup>. In the course of our work on cyclobutabenzene complexes<sup>3</sup>, we treated the ligand **1**<sup>4</sup> with  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ <sup>5</sup> under the reaction conditions applied for a number of other complexes, and obtained only minute amounts of the desired tricarbonyl-(1-chlorocyclobutabenzene)chromium(0). Instead, we isolated the coupling product **2**. **2** has been observed by DeCamp<sup>6</sup>, although no analytical data have been reported, and was obtained here as a 1:1 mixture of (*R,S/S,R*) and (*R,R/S,S*) diastereomers (yield 51%). In order to perform a clear-cut spectroscopic characterization with unambiguous signal assignments, the diastereomers of **2** were separated by preparative gas chromatography. The spectroscopic data of the two diastereomers are very similar, however, a significant difference is seen for the <sup>1</sup>H-NMR chemical shift of 2 $\alpha$ (2' $\alpha$ )-H located next to the stereogenic center:  $\delta = 2.83$  for the (*R,R/S,S*) and  $\delta = 2.68$  for the (*R,S/S,R*) diastereomer. In addition, the signals assigned to the aromatic protons are much better resolved and appear at lower frequency for (*R,R/S,S*)-**2**.



Reductive coupling reactions of benzylic halides are known to occur with a number of transition metals<sup>7</sup>, carbonyl complexes of transition metals other than chromium(0)<sup>8</sup>, and other transition metal compounds<sup>9,10</sup> including chromium(II)<sup>10</sup>. We have investigated the scope and limitation of the coupling reaction with chromium(0), and the

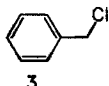
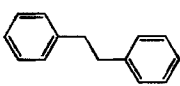
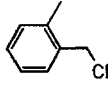
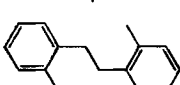
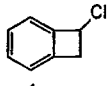
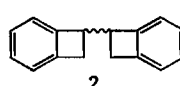
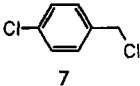
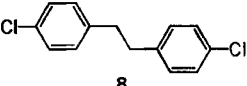
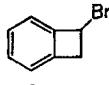
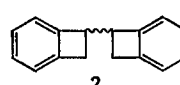
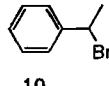
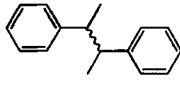
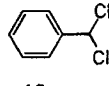
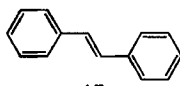
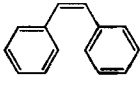
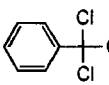
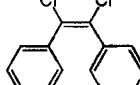
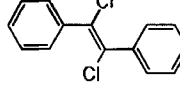
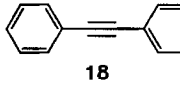
results are collected together in Table 1. Products were identified by their spectroscopic data (IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, MS). Product mixtures were, in addition, analyzed by GC-MS. Besides the products listed in Tables 1 and 2, in all cases green precipitates were obtained, which, according to elemental analyses, were mixtures of amminechromium(II) and -chromium(III) halides.

The experimental results show, that benzylic monohalides react with  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$  with coupling to afford 1,2-diarylethanes in satisfactory yield (entries 1–6). The reaction products from secondary benzylic halides do not show diastereoselectivity. The reaction is successful for benzylic chlorides (entries 1–4), bromides (entries 5, 6), and iodides (cf. Table 2, entry 3) and is not affected either by a chlorine substituent at the aromatic system (entry 4), or by a methoxy group (cf. Table 2, entry 4).

Multiple reductive coupling can also be performed: (Dichloromethyl)benzene (**12**) provides predominantly (93%) (*E*)-1,2-diphenylethane (**13**) besides a small amount of the (*Z*) isomer **14** (<1%). We did not investigate whether this ratio is the result of a stereospecific coupling reaction or of a subsequent isomerization. Under the same reaction conditions (trichloromethyl)benzene (**15**) is transformed into a (*Z/E*) mixture of 1,2-dichloro-1,2-diphenylethanes **16** and **17** (3.75:1.00), only 3% of diphenylethyne (**18**) is obtained. Interestingly, the amount of (*Z*)-1,2-dichloro-1,2-diphenylethane (**16**) exceeds that of the (*E*) isomer **17** which contrasts with the result obtained for the chlorine-free compounds **13** and **14**. This has also been observed for the reaction of **15** with nickel<sup>7c,d</sup>. To our surprise, the spectroscopic data of the single isomers **16** and **17** do not appear to have been reported in the literature. To verify the assignments made for the determination of the isomer ratio, the two isomers were separated by preparative gas chromatography and separately characterized (see Experimental). The compounds could easily be distinguished by their IR spectra with the

(*E*) isomer having far fewer absorption bands than the (*Z*) isomer. More rigorous reaction conditions (diglyme, 162 °C, 40 h) or a higher Cr:Cl ratio (or both) allow the formation of diphenylethyne (**18**) in higher yield (up to 33%).

Table 1. Reductive coupling of benzylic halides by  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$

entry	halide	product	yield (%)	reaction conditions
1			84	a)
2			51	a)
3			51	a)
4			54	b)
5				b)
6			64	b)
7			93	a)
			< 1	
8			67 <sup>d)</sup>	b)
			18 <sup>d)</sup>	
			3 <sup>d)</sup>	
9	15	16	18 <sup>d)</sup>	c)
		17	6 <sup>d)</sup>	
		18	33 <sup>d)</sup>	

<sup>a)</sup> Dioxane, 3.5 h, 101 °C, Cr:Hal = 0.56. — <sup>b)</sup> Dioxane, 15 h, 101 °C, Cr:Hal = 0.35. — <sup>c)</sup> Diglyme, 40 h, 162 °C, Cr:Hal = 0.67. — <sup>d)</sup> Product ratio according to GC peak areas.

One experiment was performed between benzoyl chloride and  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ . The reaction was not selective, and a complex mixture was obtained, indicating that a number of different processes took place. The mixture was analyzed by GC-MS, and the following products were identified by comparison of their mass spectra with those of authentic samples (% GC peak area): Benzophenone (11.0), diphenylethyne (**18**) (5.3), 1,2-diphenylethane (6.4), diphenylethanedione (0.6), phenyl benzoate (1.3), and tetraphenylpropenone (16.1). These products suggest that the desired coupling reaction plays only a minor role and that decarbonylation reactions, in combination with more complicated coupling processes, dominate. The observation of diphenylethyne (**18**) is interesting in that low-valent chromium-induced coupling of acyl chlorides yielding alkynes might complement the important coupling of carbonyl compounds by low-valent titanium<sup>11)</sup>, which yields alkenes.

The possibility of benzylic coupling by chromium(0) offers the interesting perspective of the formation of compounds such as [2<sub>n</sub>]cyclophanes or cyclobutabenzene by analogous reactions of bis(halomethyl)benzenes. However, this requires intramolecular ring-closure reactions yielding strained small, medium-sized, or large rings. We were interested to know to what extent the coupling reaction with chromium(0) would achieve this in a selective manner. 1,4-Bis(chloromethyl)benzene (**19**), 1,2-bis(chloromethyl)-4,5-dimethylbenzene (**23**), and 1,2-bis(dibromomethyl)benzene (**26**) were tested. Under the reaction conditions in all cases product mixtures were obtained and analyzed by GC-MS and spectroscopic methods.

The reaction of **19** with  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$  was neither complete nor selective and led to the formation of a mixture of several compounds. As reaction products (% GC peak area) **20** (0.3%) and **21** (0.2%) were identified by GC-MS, the mass spectra and GC retention times matching those of authentic samples. [2<sub>4</sub>]Paracyclophane (**22**) (2.7%) was identified on

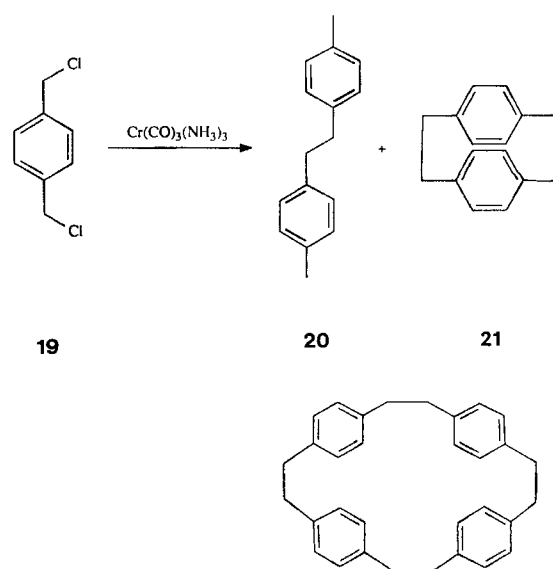
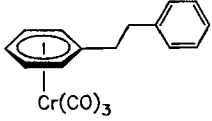
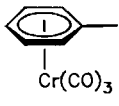
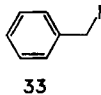
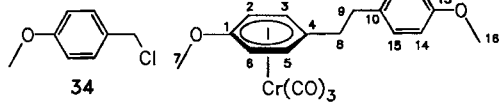
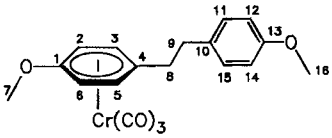
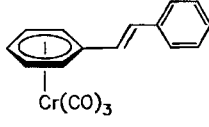






Table 2. Tricarbonylchromium(0) complexes of coupling products from benzylic halides

entry	halide	product	yield (%)	reaction conditions
1	3		4	a)
		31		
			4	
		32		
2	3	31	46	b)
3		32	9	
	33	31	28	c)
		32	5	
4			33	b)
	34	35		
5	12	13	67	c)
			33	
		36		
6	12	13	73	b)
		36	27	
7	15	16	41 <sup>e)</sup>	d)
		17	16 <sup>e)</sup>	
		18	21 <sup>e)</sup>	

<sup>a)</sup> Cr:Cl = 1.3:1.0, Cr(CO)<sub>3</sub>(EtCN)<sub>3</sub>. — <sup>b)</sup> Cr:Cl = 2.3:1.0, Cr(CO)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. — <sup>c)</sup> Cr:Cl = 1.3:1.0, Cr(CO)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. — <sup>d)</sup> Cr:Cl = 1:1, Cr(CO)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. — <sup>e)</sup> Composition of the product mixture according to HPLC peak areas.

In all cases, under the reaction conditions used, only *one* aromatic ring of the system is complexed. In a few experiments traces of bis(tricarbonylchromium) complexes were observed by mass spectrometry. Complexes resulting from reductions are obtained as side products (see above). Remarkably, with the propionitrile reagent the amount of reduction product is rather high. Benzylic iodide undergoes the coupling reaction with lower yields than the chloride. A methoxy substituent at the aromatic system does not affect the reaction. (Dichloromethyl)benzene (**12**) gives the corresponding tricarbonylchromium(0) complex **36** in satisfactory yield, beside substantial amounts of uncomplexed (*E*)-1,2-

diphenylethene (**13**). This seems to be independent of the Cl:Cr ratio (see Experimental). The corresponding reaction with (trichloromethyl)benzene (**15**) was less successful: According to HPLC analyses the uncomplexed dichlorostilbenes **16** and **17** and diphenylethene (**18**) are formed as the main reaction products in addition to traces of three other products. We suggest, that the long reaction time necessary for the coupling reaction leads to decomposition of the complexation reagent.

The important role of (arene)tricarbonylchromium(0) complexes in organic synthesis has been emphasized by a number of authors<sup>1)</sup>. The one-pot conversion of benzylic halides to (bibenzyl)- or (stilbene)tricarbonylchromium(0) complexes with only one arene ring coordinated allows for functionalization reactions, either at the complexed or at the uncomplexed ring<sup>19)</sup>. This is important in the light of the synthesis of natural products containing bibenzyl or stilbene substructures, e. g. bibenzyl cannabinoids<sup>20)</sup>.

In the present work we have described the scope and limitation of the reductive coupling of benzylic halides with chromium(0). The reaction works well for benzylic mono- and dihalides, to give 1,2-diarylethanes and -ethenes. Under more rigorous reaction conditions, diarylethyne may be obtained. Bis(halomethyl)benzenes usually give complex mixtures. The reaction probably proceeds by oxidative addition reactions forming benzylchromium species. In the case of benzoyl chloride, decarbonylation products are observed in addition to coupling products such as diphenylethene (**18**). By using a higher excess of chromium(0) tricarbonylchromium(0) complexes of the coupling products are formed in a one-pot reaction from the benzylic halides.

H. B. is much obliged to the *Verband der Chemischen Industrie* for a Liebig fellowship. H. G. W. thanks the *Max-Planck-Gesellschaft* for a graduate fellowship. We cordially thank the director of the Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Prof. Dr. G. Wilke, for this generous support of our work. We thank Mr. A. Deege for HPLC separations and Dr. T. Schmidt for providing an authentic sample of **30**.

## Experimental

Unless otherwise indicated, starting materials were purchased and used without further purification. Dioxane and diethylene glycol dimethyl ether (diglyme) were distilled freshly from solutions of sodium benzophenone ketyl before use. Cr(CO)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>5)</sup> and Cr(CO)<sub>3</sub>(EtCN)<sub>3</sub><sup>21)</sup> were prepared by the published procedures. — <sup>1</sup>H NMR: Bruker WH 400 (400.1 MHz), AM 200 (200.1 MHz). — <sup>13</sup>C NMR: Bruker AM 200 (50.3 MHz), WM 300 (75.5 MHz). Signal multiplicities were determined either by inspection of gated spectra or by application of the DEPT technique. Chemical shifts refer to  $\delta_{TMS} = 0.00$  according to the chemical shift of residual solvent signals. — IR: Nicolet 7199 FT-IR. Raman: CODERG LRT 800 ( $\lambda = 488$  nm). — MS: Varian 311 A. — GC-MS: Mass spectrometer Finnigan CH 7 A, gas chromatograph Perkin-Elmer GCF 22. In all cases, peaks show correct abundance of the number of chlorine isotopes indicated. — GC: Becker-Packard 417, FID, 30 m glass capillary PS 240, carrier gas H<sub>2</sub>. — Analytical HPLC: Stationary phase LiChrospher Si 100, 10  $\mu$ m, column 243  $\times$  4.5 mm, mobile phase anhydrous, argon-saturated, *n*-heptane, 0.8 ml/min, Varian 5560, UV-detection (200–254 nm). — Preparative HPLC:

## Reductive Coupling by Chromium(0)

DuPont/Shimadzu SPD-6A prep., LiChrospher Si 100, 10  $\mu\text{m}$ , column 250  $\times$  8 mm, UV-detection (254 nm). — Melting points (uncorr.): Büchi SMP-20. — Elemental analyses: Microanalytical laboratory Dornis and Kolbe, Mülheim an der Ruhr. — Unless otherwise indicated, all reactions were performed in flame-dried reaction flasks in an argon atmosphere.

**General Procedure for Reductive Coupling Reactions of Benzylic Halides with Cr(0) Reagents:** In a reaction flask equipped with a stirring bar and a reflux condenser the benzylic halide is dissolved in the solvent, and the chromium(0) reagent is added. The mixture is refluxed, and the suspended material changes its color from yellow to dark green, the solution remaining yellow. After cooling to 25°C solid material is filtered off (in the air) through a glass frit and washed three times with diethyl ether. Chromium complexes are decomposed by irradiation of the filtrate with a 100-W electric light bulb<sup>22</sup>. The green precipitate formed is filtered off by means of a P4 glass frit. The solvent is evaporated and the crude product purified by filtration through a short silica gel column with diethyl ether.

**Reductive Coupling of (Chloromethyl)benzene (3):** 607 mg (4.80 mmol) of **3**, 514 mg (2.75 mmol) of  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ , 50 ml of dioxane, 3.5 h, 101°C, yield 369 mg (84%) of 1,2-diphenylethane<sup>23,24</sup> (**4**).

**Reductive Coupling of 1-(Chloromethyl)-2-methylbenzene (5):** 1350 mg (9.6 mmol) of **5**, 991 mg (5.3 mmol) of  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ , 50 ml of dioxane, 3.5 h, 101°C, yield 516 mg (51%) of 1,2-bis(2-methylphenyl)ethane<sup>9a</sup> (**6**).

**Reductive Coupling of 1-Chlorocyclobutabenzene (1):** 693 mg (5.00 mmol) of **1**<sup>4</sup>, 514 mg (2.75 mmol) of  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ , 50 ml of dioxane, 3.5 h, 101°C, yield 250 mg (51%) of 1,1-bi(cyclobutabenzene)<sup>6</sup> (**2**), (R,S/S,R):(R,R/S,S) = 1:1.

**Reductive Coupling of 1-Chloro-4-(chloromethyl)benzene (7):** 733 mg (4.80 mmol) of **7**, 329 mg (1.76 mmol) of  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ , 50 ml of dioxane, 3.5 h, 101°C, yield 326 mg (54%) of 1,2-bis(4-chlorophenyl)ethane<sup>9a</sup> (**8**).

**Reductive Coupling of 1-Bromocyclobutabenzene (9):** 878 mg (4.8 mmol) of **9**<sup>25</sup>, 299 mg (1.6 mmol) of  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ , 50 ml of dioxane, 3.5 h, 101°C, yield 270 mg (55%) 1,1'-bi(cyclobutabenzene)<sup>6</sup> (**2**), (R,S/S,R):(R,R/S,S) = 1:1. **2** obtained from **1** and from **9** was collected, and diastereomers separated by preparative GC [18 m SE 54 FS(K) 125, 60–260°C, 6°C/min].

Fraction 1 (rel. retention time 2.46; **9**: **1**): 29 mg of (R,R/S,S)-1,1'-bi(cyclobutabenzene) [(R,R/S,S)-**2**], purity 88% (GC). — IR (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3065  $\text{cm}^{-1}$  (m), 3021 (m), 2945 (m), 2906 (s), 2853 (w), 2827 (m), 1459 (s), 1425 (w), 1275 (m), 1260 (m), 1201 (m), 1184 (m), 938 (m), 743 (s), 707 (s). — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.83 [dd, 2H, 2 $\alpha$ (2' $\alpha$ )-H, <sup>2</sup>J<sub>2,2</sub> = -14.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,1</sub>  $\approx$  1 Hz], 3.06 [dd, 2H, 2 $\beta$ (2' $\beta$ )-H, <sup>3</sup>J<sub>2,1</sub> = 4.7 Hz], 3.66 [dd, 2H, 1(1')-H], 6.77 [d, 2H, 3(3')-H or 6(6')-H], 6.91 [d, 2H, 6(6')-H or 3(3')-H], 7.03 [m, 2H, 4(4')-H], 7.07 [m, 2H, 5(5')-H]. — <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 33.5 [t, C-2(2')], <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 138 Hz], 45.8 [d, C-1(1')], <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 138 Hz], 121.8 [d, C-3(3') or C-6(6')], <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 160 Hz], 122.9 [d, C-4(4') or C-5(5')], <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 161 Hz], 126.6 [d, C-3(3') or C-6(6')], <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 157 Hz], 127.4 [d, C-4(4') or C-5(5')], <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 158 Hz], 144.1 [s, C-2a(2a')], 147.8 [s, C-6(6a')]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 206 (47) [M<sup>+</sup>], 205 (100) [M<sup>+</sup> - H], 191 (20) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 178 (35) [M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 165 (13) [M<sup>+</sup> - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>], 128 (15) [M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>], 115 (21) [M<sup>+</sup> - C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>], 91 (93) [M<sup>+</sup> - C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>], 77 (15) [M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>].

Fraction 2 (2.53): 26 mg of (R,S/S,R)-1,1'-bi(cyclobutabenzene) [(R,S/S,R)-**2**], purity 80% (GC). — IR (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3067  $\text{cm}^{-1}$  (m), 3035 (w), 3019 (m, arom. C-H), 2951 (m), 2919 (s, aliph. C-H),

1595 (w, arom. C=C), 1456 (s), 1427 (w), 1199 (w), 1186 (w), 999 (w), 744 (s, *o*-disubst. arene), 722 (w), 708 (m). — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.68 [dd, 2H, 2 $\alpha$ (2' $\alpha$ )-H, <sup>2</sup>J<sub>2,2</sub> = -14.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,1</sub>  $\approx$  1 Hz], 3.06 [dd, 2H, 2 $\beta$ (2' $\beta$ )-H, <sup>3</sup>J<sub>2,1</sub> = 4.9 Hz], 3.57 [dd, 2H, 1(1')-H], 6.95 [m, 2H, 3(3')-H or 4(4')-H or 5(5')-H or 6(6')-H], 6.94–7.14 [m, 6H, 3(3')-H or 4(4')-H or 5(5')-H or 6(6')-H]. — <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 34.2 [t, C-2(2')], 46.7 [d, C-1(1')], 122.0 [d, C-3(3') or C-6(6')], 123.0 [d, C-4(4') or C-5(5')], 126.8 [d, C-3(3') or C-6(6')], 127.4 [d, C-4(4') or C-5(5')], 143.9 [s, C-2a(2a')], 148.3 [s, C-6a(6a')]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 206 (39) [M<sup>+</sup>], 205 (100) [M<sup>+</sup> - H], 191 (31) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 178 (17) [M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 165 (11) [M<sup>+</sup> - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>], 128 (10) [M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>], 115 (17) [M<sup>+</sup> - C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>], 91 (46) [M<sup>+</sup> - C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>], 77 (13), [M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>].

**Reductive Coupling of 1-Bromo-1-phenylethane (10):** 887 mg (4.8 mmol) of **10**, 299 mg (1.6 mmol) of  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ , 50 ml of dioxane, 3.5 h, 101°C, yield 323 mg (64%) of 2,3-diphenylbutane<sup>26</sup> (**11**), (R,S/S,R):(R,R/S,S) = 1:1.

**Reductive Coupling of (Dichloromethyl)benzene (12):** 773 mg (4.8 mmol) of **12**, 991 mg (5.3 mmol) of  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ , 50 ml of dioxane, 3.5 h, 101°C, yield mixture of 402 mg (93%, GC) of (*E*)-1,2-diphenylethane<sup>23</sup> (**13**) and 3 mg (<1%, GC) of (*Z*)-1,2-diphenylethane<sup>23</sup> (**14**).

**Reductive Coupling of (Trichloromethyl)benzene (15):** a) 938 mg (4.8 mmol) of **15**, 898 mg (4.8 mmol) of  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ , 50 ml of dioxane, 3.5 h, 101°C, yield 430 mg of a mixture of (*Z*)-1,2-dichloro-1,2-diphenylethane<sup>7d</sup> (**16**) (67%, GC), (*E*)-1,2-dichloro-1,2-diphenylethane<sup>7d</sup> (**17**) (18%, GC), and diphenylethyne<sup>23,24</sup> (**18**) (3%, GC).

b) 938 mg (4.8 mmol) of **15**, 1795 mg (9.6 mmol) of  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ , 50 ml of diglyme, 40 h, 162°C, yield 402 mg of a mixture of **16** (18%, GC), **17** (6%, GC), and **18** (33%, GC). The mixtures from a) and b) were combined, and the isomeric 1,2-dichloro-1,2-diphenylethenes **16** and **17** were separated by preparative GC (25 m OV-1 VI FS, 60–290°C, 8°C/min).

Fraction 1 (rel. retention time 1.12; **18**: **1**): 29 mg of (*Z*)-1,2-dichloro-1,2-diphenylethane (**16**). — IR (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3079  $\text{cm}^{-1}$  (m), 3060 (m), 3032 (m), 3022 (m), 1593 (m), 1576 (m), 1492 (s), 1444 (s), 1207 (m), 1190 (s), 1079 (m), 1032 (m), 966 (m), 914 (m), 867 (s), 800 (m), 762 (s), 740 (s), 693 (s), 641 (m), 631 (m), 602 (m), 524 (m). — Raman (neat, glass cap.):  $\tilde{\nu}$  = 1645  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.42–7.54 (m, 6H, *m,p*-H), 7.62–7.7 (m, 4H, *o*-H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 128.1 [d, C-5(5',7',7')], <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 162 Hz], 128.6 [d, C-6(6')], <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 161 Hz], 129.8 [d, C-4(4',8,8')], <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 161 Hz], 130.9 [s, C-1(2)], 137.4 [s, C-3(3')]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 248 (32) [M<sup>+</sup>], 213 (26) [M<sup>+</sup> - Cl], 178 (100) [M<sup>+</sup> - 2Cl], 88 (16), 76 (10) [M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>].

Fraction 2 (1.15): 28 mg of (*E*)-1,2-dichloro-1,2-diphenylethane (**17**). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3080  $\text{cm}^{-1}$  (w), 3059 (w), 3022 (w, arom. C-H), 1444 (m), 1072 (m), 1028 (m), 860 (m), 734 (s), 692 (s), 572 (m, C-Cl), 505 (w), 469 (w), 459 (w). — Raman (neat, rot. cuvette):  $\tilde{\nu}$  = 1647  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.34–7.47 (m, *m,p*-H), 7.54–7.62 (m, 4H, *o*-H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 128.3 [d, C-5(5',7',7')], <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 162 Hz], 129.0 [d, C-6(6')], <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 163 Hz], 129.2 [d, C-4(4',8,8')], <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 163 Hz], 137.7 [s, C-3(3')]; the signal of C-1(2) seems to be covered by the one at  $\delta$  = 129.2. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 248 (36) [M<sup>+</sup>], 213 (27) [M<sup>+</sup> - Cl], 178 (100) [M<sup>+</sup> - 2Cl], 88 (15), 76 (10) [M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>].

**Reductive Coupling of Benzoyl Chloride:** 674 mg (4.8 mmol) of benzoyl chloride, 680 mg (2.3 mmol) of  $\text{Cr}(\text{EtCN})_3(\text{CO})_3$ , 50 ml of dioxane, 3.5 h, 101°C, yield 286 mg of product mixture. — GC-MS

(products identified by comparison with authentic samples): Fraction 1 (rel. retention time 1): 1% of benzoyl chloride; 2 (3.4): 11% of benzophenone; 3 (3.55): 5% of diphenylethyne (**18**); 4 (3.79): 6% of 1,2-diphenylethane; 5 (4.08): 1% of diphenylethanedione; 6 (4.45): 1% of phenyl benzoate; 7 (7.17): 16% of tetraphenylpropenone; 8 (7.22): 3% of triphenylethyl benzoate; 9 (7.4) 3%; 10 (8.01): 5%.

**Reductive Coupling of 1,4-Bis(chloromethyl)benzene (19):** 840 mg (4.8 mmol) of **19**, 598 mg (3.2 mmol) of  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ , 50 ml of dioxane, 3.5 h, 101 °C, yield 230 mg of product mixture. — GC-MS: Fraction 1 (rel. retention time 1): 55% of **19**; 2 (1.76): <1% of 1,2-bis(4-methylphenyl)ethane<sup>7d</sup> (**20**); 3 (1.80): <1% of [2,2]Paracyclophane (**21**)—**21** were identified by comparison of their mass spectra and GC retention times with those of authentic samples); 4 (2.23): 4% of 1-[4-(chloromethyl)phenyl]-2-(4-methylphenyl)ethane, MS:  $m/z$  (%) = 244 (9) [ $\text{M}^+$ ], 209 (3), 139 (4), 105 (100), 77 (11); 5 (2.68): 18% of 1,2-bis[4-(chloromethyl)phenyl]ethane<sup>12</sup>, MS:  $m/z$  (%) = 278 (16) [ $\text{M}^+$ ], 243 (18) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ], 141 (33), 139 (100), 104 (77), 77 (13); 6 (3.54): 3% of  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{Cl}$ , MS:  $m/z$  (%) = 348 (16) [ $\text{M}^+$ ], 243 (17), 209 (25), 139 (41), 105 (100), 77 (19); 7 (3.89): 9% of  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{Cl}$ , MS:  $m/z$  (%) = 348 (2) [ $\text{M}^+$ ], 243 (2), 209 (22), 139 (7), 105 (100), 77 (10); 8 (4.02): 3% of [2,4]paracyclophane<sup>13</sup> (**22**), MS:  $m/z$  (%) = 416 (2) [ $\text{M}^+$ ], 207 (30), 104 (100), 91 (14), 78 (9), 57 (10), 29 (74); 9 (4.17): <1% of  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}$ , MS:  $m/z$  (%) = 418 (1) [ $\text{M}^+$ ], 209 (21), 119 (15), 105 (100), 91 (7), 77 (5), 57 (8), 29 (19).

**Reductive Coupling of 1,2-Bis(chloromethyl)-4,5-dimethylbenzene (23):** 914 mg (4.5 mmol) of **23**, 785 mg (3.3 mmol) of  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ , 50 ml of dioxane, 3.5 h, 101 °C, yield 150 mg of product mixture. — GC-MS: Fraction 1 (rel. retention time 1): 75% of **27**; 2 (1.75): 6% of 5,6,11,12-tetrahydro-2,3,8,9-tetramethyldibenzof[a,e]cyclooctatetraene<sup>13</sup> (**24**), MS:  $m/z$  (%) = 264 (53) [ $\text{M}^+$ ], 249 (100), 234 (41), 144 (22), 132 (28), 117 (35), 91 (18), 77 (6), 28 (27); 3 (1.95): 3% of 1,2-bis(2,4,5-trimethylphenyl)ethane<sup>14</sup> (**25**), MS:  $m/z$  (%) = 266 (5) [ $\text{M}^+$ ], 249 (22), 234 (7), 133 (100), 91 (10), 28 (48); 4 (2.02): 1% of  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$ , MS:  $m/z$  (%) = 264 (45) [ $\text{M}^+$ ], 249 (100), 234 (22), 219 (17), 143 (24), 105 (16), 91 (23), 77 (10), 28 (72).

**Reductive Coupling of 1,2-Bis(dibromomethyl)benzene (26):** 1240 mg (2.94 mmol) of **26**, 785 mg (4.20 mmol) of  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ , 50 ml of dioxane, 3.5 h, 101 °C. Volatile material was evaporated into a cold trap and analyzed by GC-MS: Fraction 1 (rel. retention time 1): 43% of 1,2-dimethylbenzene (**27**); 2 (1.2): 20% of cyclobutabenzene (**28**); 3 (4.45): 7% of 1,2-dibromocyclobutabenzene (**29**). The nonvolatile material (280 mg) was also analyzed by GC-MS: Fraction 1 (rel. retention time 1): 18% of dibenzof[a,e]cyclooctatetraene<sup>17</sup> (**30**), MS:  $m/z$  (%) = 208 (100) [ $\text{M}^+$ ], 101 (22), 88 (9), 76 (8); 2 (1.86): 4% of  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}$ , MS:  $m/z$  (%) = 306 (100) [ $\text{M}^+$ ], 228 (19), 215 (58), 191 (69), 138 (21), 32 (14), 28 (41). **27–30** were identified by comparison (retention time, MS) with authentic materials.

**General Procedure for the Formation of ( $\eta^6$ -Arene)tricarbonylchromium(0) Complexes of the Coupling Products:** In a reaction flask equipped with a magnetic stirring bar and reflux condenser the benzylic halide, 50 ml of dioxane, and the chromium(0) reagent are mixed and refluxed for 4 h at 101 °C. A color change is observed for the solid material from yellow to dark green, the solution remaining yellow. After cooling to 25 °C the solvent is evaporated under reduced pressure. The dark residue is extracted with 40-ml portions of boiling pentane until the pentane extracts remain colorless. After filtration through a P4 glass frit the pentane is evaporated. The crude material is purified by preparative HPLC under inert conditions [LiChrospher Si 100, 10  $\mu\text{m}$ , column 250  $\times$  8 mm, *n*-heptane/2-propanol (99:1 or 99.0:0.5)].

**Reductive Coupling of (Chloromethyl)benzene (3) with Subsequent  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  Complex Formation:** a) 633 mg (5.0 mmol) of **3**, 1956 mg

(6.5 mmol) of  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ , yield 75 mg of a mixture (1:2, NMR) of tricarbonyl( $\eta^6$ -1,2-diphenylethane)chromium(0)<sup>27</sup> (**31**) (4%) and tricarbonyl( $\eta^6$ -toluene)chromium(0)<sup>28</sup> (**32**) (4%). This was separated by preparative HPLC (decomposition). Fraction 1 (rel. retention time 1.5; 4:1): 10 mg (1%) of **31**; 2 (1.83): 33 mg (3%) of **32**.

b) 380 mg (3.0 mmol) of **3**, 1309 mg (7.0 mmol) of  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ , yield 280 mg of a mixture of **31** (46%, NMR) and **32** (9%, NMR).

**Reductive Coupling of (Iodomethyl)benzene (33) with Subsequent  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  Complex Formation:** 1090 mg (5.0 mmol) of **33**, 1216 mg (6.5 mmol) of  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ , yield 280 mg of a mixture of **31** (28%, NMR) and **32** (5%, NMR). This was separated by preparative HPLC (decomposition). Fraction 1 (rel. retention time 1.5; 4:1): 35 mg (4%) of **31**; 2 (1.83): 41 mg (4%) of **32**.

**Reductive Coupling of 1-(Chloromethyl)-4-methoxybenzene (34) with Subsequent  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  Complex Formation:** 2.35 g (15 mmol) of **34**, 6.55 g (35 mmol) of  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ , yield 0.93 g (33%) of [ $\eta^6$ -1,2-bis(4-methoxyphenyl)ethane]tricarbonylchromium(0) (**35**), yellow crystals, recryst. from pentane, m. p. 79.5 °C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1952  $\text{cm}^{-1}$  (s, CO), 1869 (s, CO), 1610 (w), 1545 (m), 1511 (m), 1483 (m), 1438 (m, OCH<sub>3</sub>), 1249 (s, C—O—aryl), 1180 (m), 1150 (m), 1017 (m, C—O—aryl), 825 (m, *p*-disubst. benzene), 670, 631. — <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.12 (t, 2H, 9-H or 8-H, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 2.44 (t, 2H, 8-H or 9-H), 2.89 (s, 3H, 7-H), 3.34 (s, 3H, 16-H), 4.36 [d, 2H, 2(6)-H, <sup>3</sup>J<sub>2(6),3(5)}</sub> = 6.9 Hz], 4.61 [d, 2H, 3(5)-H], 6.78 [m, 4H, 11(15)-H, 12(14)-H]. — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 36.2 (t, C-8), 37.1 (t, C-9), 54.8 (q, C-7), 55.2 (q, C-16), 78.2 [d, C-2(6)], 95.2 [d, C-3(5)], 105.1 (s, C-4), 114.3 [d, C-12(14)], 129.8 [d, C-11(15)], 132.3 (s, C-1), 141.9 (s, C-10), 158.8 (s, C-13), 233.9 (s, C-17). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 378 (12) [ $\text{M}^+$ ], 295 (28) [ $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ], 294 (100) [ $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ], 279 (13) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3$ ], 158 (14), 121 (19) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_9\text{CrO}_4$ ], 52 (61) [ $\text{Cr}^+$ ].

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{CrO}_5$  (378.35) Calcd. C 60.32 H 4.80 Cr 13.74  
Found C 60.18 H 4.79 Cr 13.64

**Reductive Coupling of (Dichloromethyl)benzene (12) with Subsequent  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  Complex Formation:** a) 483 mg (3.0 mmol) of **12**, 1496 mg (8.0 mmol) of  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ , yield 338 mg of a mixture (2:1, NMR) of 180 mg (67%) of (*E*)-1,2-diphenylethene (**13**) and 158 mg (33%) of tricarbonyl[ $\eta^6$ -(*E*)-1,2-diphenylethene]chromium(0)<sup>29</sup> (**36**) (33%, NMR).

b) 483 mg (3.0 mmol) of **12**, 2618 mg (14.0 mmol) of  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ , yield 319 mg of a mixture (2.8:1.0, NMR) of 197 mg (73%) of **13** and 122 mg (27%) of **36**.

**Reductive Coupling of (Trichloromethyl)benzene (15) with Subsequent  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  Complex Formation:** 587 mg (3.0 mmol) of **15**, 1683 mg (9.0 mmol) of  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ , yield 208 mg of a mixture. Anal. HPLC (*n*-heptane): Fraction 1 (rel. retention time 0.94): 16% (HPLC peak area) of (*E*)-1,2-dichloro-1,2-diphenylethene (**17**); 2 (1.0): 21% of diphenylethyne (**18**); 3 (1.07): 41% of (*Z*)-1,2-dichloro-1,2-diphenylethene (**16**). Small amounts of three other yellow products with much longer relative retention times, which were not separated: 4: (3.71) 3%; 5: (4.09) 7%; 6: (4.45) 3%. IR (mixture of fractions 4, 5, 6; film):  $\tilde{\nu}$  = 1965  $\text{cm}^{-1}$  (s, C=O), 1885 (s, C=O).

#### CAS Registry Numbers

1: 61599-88-0 / 2 (R,S/S,R) isomer: 78329-09-6 / 2 (R,R/S,S) isomer: 121754-51-6 / 3: 100-44-7 / 4: 103-29-7 / 5: 552-45-4 / 6: 952-80-7 / 7: 104-83-6 / 8: 5216-35-3 / 9: 21120-91-2 / 10: 585-71-7 / 11 (R,S/S,R) isomer: 4613-11-0 / 11 (R,R/S,S) isomer: 2726-21-8 / 12: 98-87-3 / 13: 103-30-0 / 14: 645-49-8 / 15: 98-07-7 / 16: 5216-32-0 / 17: 951-86-0 / 18: 501-65-5 / 19: 623-25-6 / 20: 538-39-6 / 21: 1633-22-3 / 22: 283-81-8 / 23: 2362-16-5 / 24: 27742-96-7 / 25: 18779-

88-9 / 26: 13209-15-9 / 27: 95-47-6 / 28: 694-87-1 / 29: 22250-72-2 / 30: 262-89-5 / 31: 32825-33-5 / 32: 12083-24-8 / 33: 620-05-3 / 34: 824-94-2 / 35: 117549-04-9 / 36: 12155-45-2 / Cr(CO)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 14974-11-9 / Cr(CO)<sub>3</sub>(EtCN)<sub>3</sub>: 91513-88-1 / tetraphenylpropenone: 6333-11-5 / triphenylethynyl benzoate: 5334-11-2 / benzoyl chloride: 98-88-4 / benzophenone: 119-61-9 / 1,2-diphenylethanone: 451-40-1 / diphenylethanedione: 134-81-6 / phenyl benzoate: 93-99-2

- <sup>1)</sup> See for example: <sup>1a)</sup> J. P. Collman, L. S. Hegeudus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, ch. 20, Univ. Science Books, Mill Valley, California 1987. — <sup>1b)</sup> S. G. Davies, *Organotransition Metal Chemistry Applications to Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford 1982.
- <sup>2)</sup> See for example: <sup>2a)</sup> J. D. Holmes, D. A. K. Jones, R. Pettit, *J. Organomet. Chem.* **4** (1965) 324. — <sup>2b)</sup> B. Misra, H. E. Ziegler, J. Bordner, *J. Organomet. Chem.* **348** (1988) 79.
- <sup>3)</sup> H. G. Wey, H. Butenschön, *J. Organomet. Chem.* **350** (1988) C8.
- <sup>4)</sup> P. Schiess, S. Rutschmann, V. Vien Toan, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3669.
- <sup>5)</sup> M. D. Rausch, G. A. Moser, E. J. Zaiko, A. L. Lipman, *J. Organomet. Chem.* **23** (1970) 185.
- <sup>6)</sup> M. R. DeCamp, L. A. Viscogliosi, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 3918.
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> N. P. Buu-Hoi, N. Hoan, *J. Org. Chem.* **14** (1949) 1023. — <sup>7b)</sup> Y. Ogata, R. Oda, *Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)* **21** (1942) 616; *Chem. Abstr.* **43** (1949) 2149. — <sup>7c)</sup> S. Inaba, H. Matsumoto, R. D. Riecke, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 4215. — <sup>7d)</sup> S. Inaba, H. Matsumoto, R. D. Riecke, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 2093.
- <sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> D. Seyferth, M. D. Miller, *J. Organomet. Chem.* **38** (1972) 373. — <sup>8b)</sup> I. Rhee, N. Mizuta, M. Ryang, S. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41** (1968) 1417. — <sup>8c)</sup> E. Yoshisato, S. Tsutsumi, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 869. — <sup>8d)</sup> H. Alper, D. Des Roches, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 806. — <sup>8e)</sup> S. Nakanishi, T. Oda, T. Ueda, Y. Otsuji, *Chem. Lett.* **1978**, 1309. — <sup>8f)</sup> C. E. Coffey, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 1623. — <sup>8g)</sup> Y. Fujiwara, R. Ishikawa, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51** (1978) 589.
- <sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> M. Iyoda, M. Sakaitani, H. Otsuka, M. Oda, *Chem. Lett.* **1985**, 127. — <sup>9b)</sup> I. Hashimoto, N. Tsuruta, M. Ryang, S. Tsutsumi, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 3748. — <sup>9c)</sup> G. A. Olah, G. K. S. Prakash, *Synthesis* **1976**, 607. — <sup>9d)</sup> T.-L. Ho, G. A. Olah, *Synthesis* **1977**, 170. — <sup>9e)</sup> T. A. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4158. — <sup>9f)</sup> D. Momose, K. Iguchi, T. Sugiyama, *Chem. Pharm. Bull.* **32** (1984) 1840. — <sup>9g)</sup> P. Marceau, F. Beguin, G. Guillaumet, *J. Organomet. Chem.* **342** (1988) 137.
- <sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> J. K. Kochi, D. D. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 5264. — <sup>10b)</sup> J. K. Kochi, D. Buchanan, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 853.
- <sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 405. — <sup>11b)</sup> cf. L. Horner, K. Dickerhof, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1615.
- <sup>12)</sup> F. Imashiro, M. Oda, T. Iida, Z. Yoshida, I. Tabushi, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 371.
- <sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> L. A. Errede, J. P. Cassidy, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 3653. — <sup>13b)</sup> L. A. Errede, R. S. Gregorian, J. M. Hoyt, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 5218. — <sup>13c)</sup> T. Otsubo, S. Mizogami, I. Otsubo, Z. Tozuka, A. Sakagami, Y. Sakat, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973) 3519. — <sup>13d)</sup> I. Tabushi, H. Yamada, K. Matsushita, Z. Yoshida, H. Kuroda, R. Oda, *Tetrahedron* **28** (1972) 3381.
- <sup>14)</sup> D. J. Brickwood, W. D. Ollis, J. S. Stephanatou, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1978**, 1398.
- <sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> R. Boudjouk, R. Sooriyakumaran, B.-H. Han, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 2818. — <sup>15b)</sup> G. M. Rubottom, J. E. Wey, *Synth. Commun.* **14** (1984) 507. — <sup>15c)</sup> D. Stephan, A. Gorgues, A. le Coq, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 5649. — <sup>15d)</sup> R. D. Miller, L. Franz, G. N. Fickes, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 3200.
- <sup>16)</sup> <sup>16a)</sup> L. A. Errede, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 949. — <sup>16b)</sup> P. Grünanger in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4th ed., vol. 7/3b, p. 395, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979.
- <sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> W.-D. Fessner, G. Sedelmeier, L. Knothe, H. Prinzbach, G. Rihs, Z. Yang, B. Kovac, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 1816. — <sup>17b)</sup> G. Schröder, W. Martin, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **79** (1967) 861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 870. — <sup>17c)</sup> P. W. Rabideau, J. B. Hamilton, L. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 4465.
- <sup>18)</sup> <sup>18a)</sup> H. A. Staab, F. Graf, B. Junge, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 743. — <sup>18b)</sup> C. Brown, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc. C*, **1969**, 1818. — <sup>18c)</sup> D. Tanner, O. Wennerström, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **37** (1983) 693. — <sup>18d)</sup> U. Norinder, D. Tanner, O. Wennerström, *Croat. Chim. Acta* **56** (1983) 269.
- <sup>19)</sup> See for example: <sup>19a)</sup> J. L. v. Rosenberg, A. R. Pinder, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1987**, 747. — <sup>19b)</sup> S. Rosca, R. Patrascu, F. Chiraleu, S. Rosca, *Rev. Roum. Chim.* **24** (1979) 1069. — <sup>19c)</sup> A. A. Tsoy, N. K. Baranetskaya, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* **212** (1981) 377.
- <sup>20)</sup> W. Crombie, W. M. L. Crombie, D. F. Firth, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1988**, 1263.
- <sup>21)</sup> <sup>21a)</sup> M. Stöbbe, *Dissertation*, Universität Hamburg 1986. — <sup>21b)</sup> K. P. C. Vollhardt, T. W. Weidman, *Organometallics* **3** (1984) 82.
- <sup>22)</sup> See for example: J. Blagg, S. G. Davies, *Tetrahedron* **43** (1987) 4463.
- <sup>23)</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zech, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3rd ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987.
- <sup>24)</sup> H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984.
- <sup>25)</sup> L. Horner, W. Kirmse, K. Muth, *Chem. Ber.* **91** (1958) 430.
- <sup>26)</sup> S. Satoh, T. Taguchi, M. Itoh, M. Tokuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52** (1979) 951.
- <sup>27)</sup> G. Oehme, H. Reinke, *J. Prakt. Chem.* **320** (1978) 967.
- <sup>28)</sup> <sup>28a)</sup> F. van Meurs, J. M. van der Toorn, H. van Bekkum, *J. Organomet. Chem.* **113** (1976) 341. — <sup>28b)</sup> W. R. Jackson, C. F. Pincombe, I. D. Rae, S. Thapabinkarn, *Austr. J. Chem.* **28** (1975) 1535.
- <sup>29)</sup> S. N. Milligan, R. Riecke, *Organometallics* **2** (1983) 171.

# Light-Induced Conversion of 4,6,7,8-Tetrahydro-2*H*-benzopyran-2,5(3*H*)-diones into 3,5,6,7-Tetrahydrobenzofuran-4(2*H*)-ones in Methanol

Klaus Hobel and Paul Margaretha\*

Institut für Organische Chemie der Universität,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, F.R.G.

Received June 5, 1989

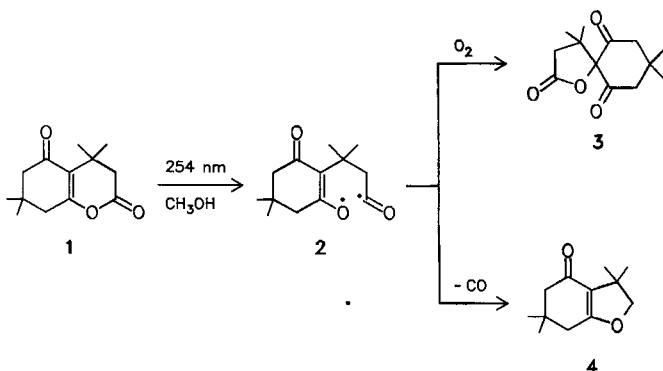
**Key Words:** Enol lactones, photochemistry of / Ketene photoextrusion / Ketones, photoreduction / O-Heterocycles, photochemistry of

The photochemical conversion of 4,4,7,7-tetramethyl-4,6,7,8-tetrahydro-2*H*-benzopyran-2,5(3*H*)-dione (**1**) into 3,3,6,6-tetramethyl-3,5,6,7-tetrahydrobenzofuran-4(2*H*)-one (**4**) in methanol does *not* – as previously assumed – proceed by decarbonylation of the primarily formed acyl-vinyloxy biradical **2**. This conclusion results from the finding that C-2, i.e. the CH<sub>2</sub> group, of benzofuranone **4** stems from the solvent. Similar

observations were made for other benzopyrandiones **15**. A reaction sequence consisting of (a) ketene elimination from **2** with formation of 2-isopropylidene-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexanedione and (b) light-induced (reductive) H· and ·CH<sub>2</sub>OH addition to this intermediate followed by cyclization and dehydration to **4**, is proposed for the conversion **1** → **4**.

On irradiation enol lactones undergo homolysis of the O–C(O) bond affording acyl-vinyloxy biradicals<sup>1,2</sup>. In a preliminary communication<sup>3</sup> we had reported on the trapping with oxygen of acyl-vinyloxy biradical **2**, formed from 4,4,7,7-tetramethyl-4,6,7,8-tetrahydro-2*H*-benzopyran-2,5(3*H*)-dione (**1**), to give spiro lactone **3**. In the absence of oxygen, again using methanol as solvent, we had isolated 3,3,6,6-tetramethyl-3,5,6,7-tetrahydrobenzofuran-4(2*H*)-one (**4**), a product we tacitly assumed was formed by decarbonylation of **2** and subsequent recombination (Scheme 1). This light-induced conversion **1** → **4** represents an additional access to 3,5,6,7-tetrahydrobenzofuran-4(2*H*)-ones starting from cyclic 1,3-dicarbonyl compounds. Several examples of such thermal<sup>4,5</sup>, transition-metal-induced<sup>6–8</sup> or electrochemical<sup>9–11</sup> reactions have already been reported.

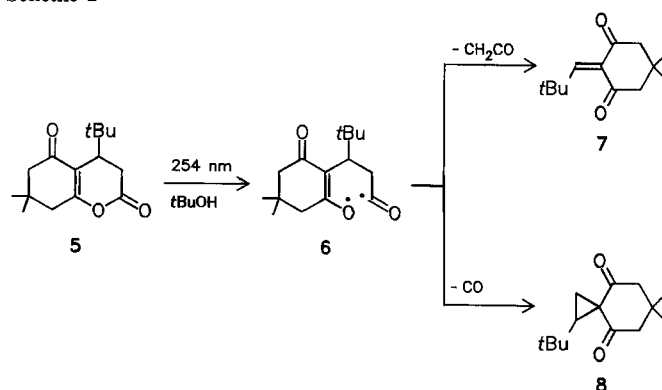
Scheme 1



In the meantime we had found<sup>12,13</sup> that irradiation of 4-*tert*-butylbenzopyrandione **5** in *t*BuOH affords 2-(2,2-dimethylpropylidene)-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexanedione (**7**) and 1-*tert*-butylspiro[2,5]octane-4,8-dione **8** in 80% and 15% yield, respectively the former by ketene elimination and

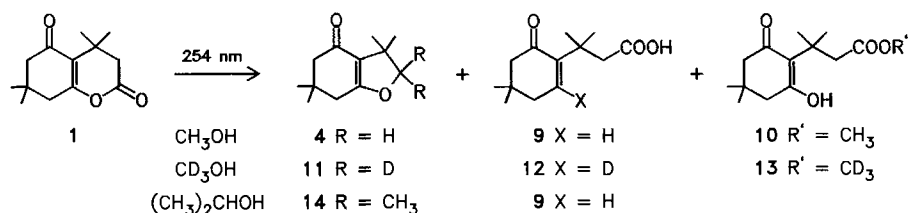
the latter by decarbonylation of biradical **6** (Scheme 2). These findings that (a) the major reaction of **6** is  $\beta$  cleavage and (b) the intermediate formed by decarbonylation of **6** cyclizes exclusively on *carbon*, led us to reexamine the photoconversion **1** → **4**, which, as will be shown, does indeed *not* proceed as described in ref.<sup>3</sup>.

Scheme 2

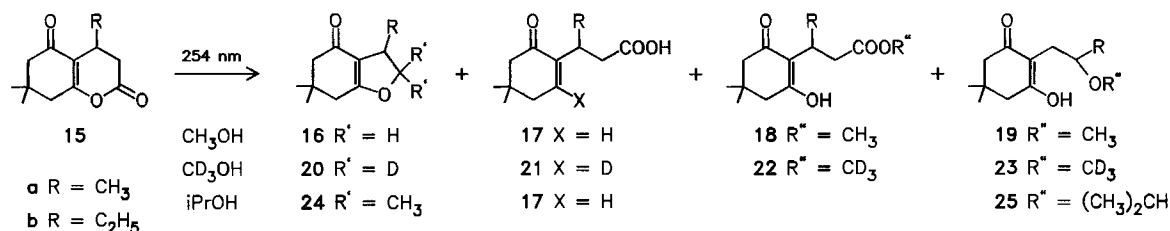


Irradiation ( $\lambda = 254$  nm) of **1** ( $10^{-1}$  M) in CH<sub>3</sub>OH (degassed with Ar) at 20–25°C affords a mixture of benzofuranone **4**, carboxylic acid **9** and ester **10** in a 5:4:1 (GC) ratio from which **4** was isolated by chromatography in 40% yield. At higher temperatures ( $T = 40–45^\circ\text{C}$ ) the relative amount of **10** increases. In fact, ester **10** is formed in the *absence* of light thus representing a (thermal) solvolysis product. Acid **9** is known to result from the T<sub>1</sub> state of **1** by photoreduction<sup>14</sup>. Irradiation of **1** in CD<sub>3</sub>OH under similar conditions affords a 4:5:1 (GC) mixture of benzofuranone **11**, carboxylic acid **12**<sup>14</sup>, and ester **13** (also formed in the dark) from which **11** was isolated by chromatography in 22% yield. In 2-propanol benzofuranone **14** (isolated in 10%

Scheme 3



Scheme 4



yield) and acid **9** are obtained in a 1:8 (GC) ratio (Scheme 3). The formation of **4**, **11**, or **14** is *not* affected by the presence of 1,3-pentadiene or naphthalene as quenchers, suggesting excited singlet-state reactions.

Irradiation of 4-alkylbenzopyrandiones **15a** and **15b** in the same three solvents (CH<sub>3</sub>OH, CD<sub>3</sub>OH, and 2-propanol) again affords benzofuranones (**16**, **20**, and **24**), carboxylic acids (**17** and **21**), esters (**18** and **22**), and in addition open-chain ethers **19**, **23**, and **25** (Scheme 4). The GC product ratios from **15a** and **15b** were very similar (CH<sub>3</sub>OH: **16**:**17**:**18**:**19** = 4:–:1:4 from **15a** and 4:1:1:4 from **15b**; CD<sub>3</sub>OH: **20**:**21**:**22**:**23** = 1:–:1:4 from **15a** and 1:1:1:4 from **15b**; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH: **24**:**17**:**25** = 1:–:2 from **15a** and 2:1:2 from **15b**). Benzofuranones **16a**, **24a**, and **24b** and ethers **19a** and **25a** were isolated by chromatography. The other products were either isolated by preparative GC or characterized by GC/MS directly from the mixture. Both, benzofuranones and open chain ethers, are excited singlet-state reaction products as their formation is not influenced

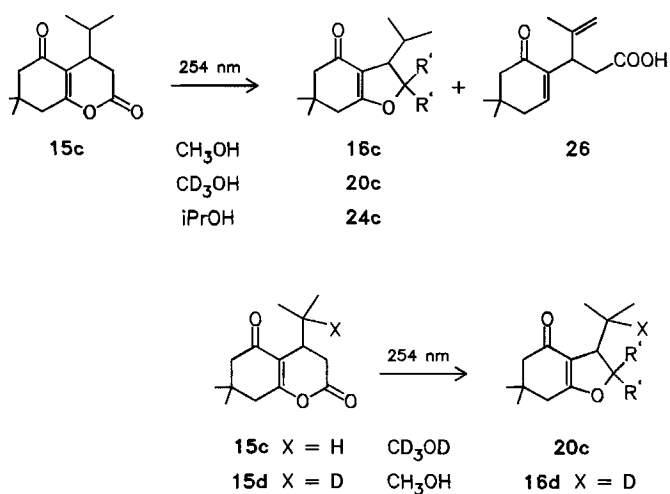
by the presence of 1,3-pentadiene or naphthalene as quenchers.

4-Isopropylbenzopyrandione **15c** gives 3-(4,4-dimethyl-6-oxo-1-cyclohexenyl)-4-methyl-4-pentenoic acid (**26**) as main product in the three solvents used in 70–85% yield<sup>14</sup>. In addition, benzofuranones **16c**, **20c**, and **24c** are formed in 5–10% yield, the two former having been isolated by preparative GC and the latter characterized by GC/MS. No incorporation of deuterium on C-1' of the alkyl side chain in the conversion **15c**→**20c** in CD<sub>3</sub>OD and no loss of deuterium on this position in the conversion **15d**→**16d** in CH<sub>3</sub>OH were observed in additional labeling experiments (Scheme 5).

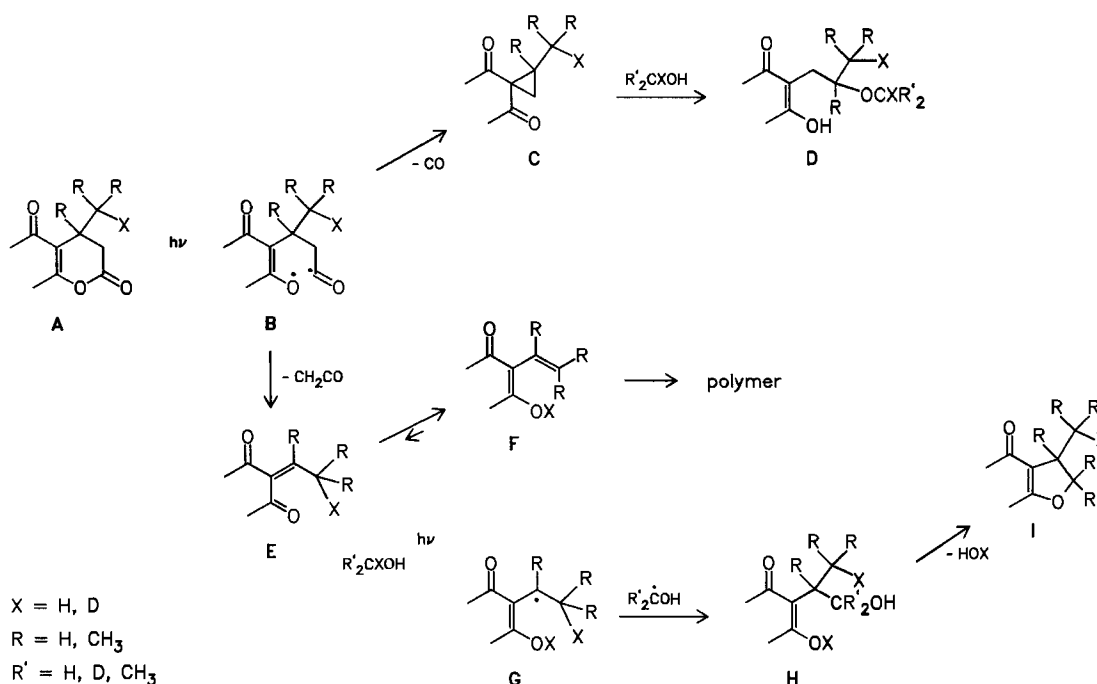
The mechanistic conclusions drawn from these sets of experiments concerning the light-induced reactions of benzopyrandiones **A** are represented in Scheme 6, disregarding the (triplet-state) photoreduction to carboxylic acids<sup>14</sup> and the (thermal) solvolysis to esters. As already reported<sup>12,13</sup>, for acyl-vinyloxy biradical **B** resulting from the excited singlet state of **A**, the predominant reaction path – exclusively from **1** or ca. 80% (in analogy to **5**→**6**→**7**) from **15a** and **15b** – is β cleavage with formation of a 2-alkylidene-1,3-cyclohexanedione **E**, the minor path (ca. 20%, in analogy to **5**→**6**→**8**) from **15a** and **15b** being decarbonylation, leading to spirooctanedione **C**. The formation of open-chain ethers **D** most probably results by a thermal ring-opening reaction of the doubly activated cyclopropane **C** by alcohol as the nucleophile<sup>15</sup>.

The conversion of **E** to benzofuranone **I** is obviously more complicated. From the fact that a new C–C bond between **E** and the alcohol is formed, the most probable reaction path consists in *photochemical* hydrogen (or deuterium) abstraction from the solvent by singlet excited **E**<sup>16</sup> to give radical **G**, which then couples with the remaining radical (C–C bond formation) affording the diol intermediate **H**, which finally cyclizes and loses water to yield benzofuranone **I**. Intermediate **E** is indeed expected to undergo light-induced reactions as its absorption spectrum is similar to that

Scheme 5



Scheme 6



of **A** [**1**:  $\lambda_{\max} = 249$  nm ( $\lg \epsilon = 4.05$ ); **7**:  $\lambda_{\max} = 255$  nm ( $\lg \epsilon = 3.54$ ) in MeOH]. An additional photochemical path for intermediate **E** is *intramolecular* H abstraction to give dienol **F**. The fact, that no incorporation of deuterium during irradiation of **15c** in CD<sub>3</sub>OD and no loss of deuterium in the irradiation of **15d** in CH<sub>3</sub>OH were observed in products **I** shows that this conversion **E**→**F** is *not* reversible for these compounds. Nevertheless, the much lower yields of **I** in CD<sub>3</sub>OD as compared to in CH<sub>3</sub>OH indicate that the reaction **E**→**F** does occur, most probably followed by polymerization of **F**. The instability of such dienols has already been noticed earlier<sup>12,13</sup>.

We are grateful to the *Fonds der Chemischen Industrie* for financial support of this work and for a doctoral student grant to K. H.

## Experimental

**General:** <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR spectra were recorded with Bruker WM 270, WH 400, or AC 250 instruments with TMS as internal standard, coupling constants in Hz. — IR absorptions are given in cm<sup>-1</sup> and UV absorptions in nm ( $\lg \epsilon$ ). — Mass spectra were performed at 70 eV. — Photolyses were run with 0.1 M degassed (Ar) solutions in a Rayonet RPR-100 photoreactor using 254-nm lamps. The photoreactions were monitored by analytical GC on a 25-m glass capillary coated with SE 30. — Preparative GC was carried out with a packed steel column, 2 m × 8 mm 10% QF 1 on Chromosorb W-AW-DMCS. — Silica gel 60, 70–230 mesh (Merck) was used as stationary phase for column chromatography with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH (98:2) as eluent, unless otherwise stated.

**Starting Materials:** Benzopyrandiones **1**<sup>17</sup>, **15a**<sup>18</sup>, and **15c**<sup>19</sup> were synthesized according to the references indicated.

**4-Ethyl-7,7-dimethyl-4,6,7,8-tetrahydro-2H-benzopyran-2,5(3H)-dione (15b)** was prepared in analogy to **15a** according to ref.<sup>18</sup> in 55% yield, m.p. 33°C. — IR (film): 1790, 1650. — UV (2-propanol): 252 (4.089). — <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.97$  (q,  $J = 7.0$ , 1H), 2.76

(dd,  $J = 16.0$ , 1.6, 1H), 2.61 (dd,  $J = 16.0$ , 7.0, 1H), 2.44 and 2.40 (AB,  $J = 18.0$ , 2H), 2.33 and 2.30 (AB,  $J = 16.2$ , 2H), 1.49 (m, 1H), 1.35 (m, 1H), 1.12 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 0.90 (t,  $J = 7.4$ , 3H). — <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 196.0$  (s), 166.3 (s), 164.7 (s), 116.5 (s), 50.1 (t), 40.4 (t), 32.8 (t), 31.9 (s), 28.9 (d), 28.1 (q), 27.3 (q), 26.1 (t), 10.3 (q). — MS:  $m/z$  (%) = 222 (49) [M<sup>+</sup>], 165 (100).

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (222.3) Calcd. C 70.27 H 8.16  
Found C 70.25 H 8.24

Monodeuterated compound **15d** was synthesized in analogy to **15c** according to ref.<sup>19</sup> from [2-D]isobutyraldehyde<sup>20</sup> in 77% yield, m.p. 70°C; degree of D labeling on C-1': 75% (<sup>1</sup>H NMR, MS). — MS:  $m/z$  (%) = 237 (30) [M<sup>+</sup>], 193 (100).

### Photolyses of 1

a) *In CH<sub>3</sub>OH*: Irradiation of 444 mg (2 mmol) of **1** for 38 h and chromatography afforded 155 mg (40%) of **4** ( $R_f = 0.69$ <sup>3</sup>) and 38 mg (7%) of **10** (oil,  $R_f = 0.55$ ).

**10**: IR (film): 1740, 1570. — <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10.72$  (OH), 3.65 (s, 3H), 2.61 (s, 4H), 2.48 (s, 2H), 1.24 (s, 6H), 0.95 (s, 6H). — MS:  $m/z$  (%) = 254 (22) [M<sup>+</sup>], 181 (100).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (254.3) Calcd. C 66.12 H 8.72  
Found C 65.89 H 8.45

After elution of **10** the proportion of MeOH in the eluent was increased to 15%, and 143 mg (32%) of acid **9**<sup>14</sup> was isolated.

b) *In CD<sub>3</sub>OH*: Irradiation of 111 mg (0.5 mmol) of **1** for 28 h and chromatography afforded 21 mg (22%) of **11** ( $R_f = 0.69$ ). — IR (CCl<sub>4</sub>): 1660, 1640. — <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.27$  (s, 2H), 2.21 (s, 2H), 1.38 (s, 6H), 1.14 (s, 6H). — MS:  $m/z$  (%) = 196 (29) [M<sup>+</sup>], 181 (100) (degree of D labeling on C-2 >99%).

The second fraction with  $R_f = 0.55$  consisted of 6 mg (5%) of **13**. — IR (film): 1740, 1570. — <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10.72$  (OH), 2.61 (s, 4H), 2.48 (s, 2H), 1.24 (s, 6H), 0.95 (s, 6H). — MS:  $m/z$  (%) = 257 (20) [M<sup>+</sup>], 181 (100) (degree of D labeling on ester methyl group >99%).

Acid **12** was isolated as described above for **9**.

c) *In 2-Propanol*: Irradiation of 444 mg (2 mmol) of **1** for 28 h and chromatography afforded 44 mg (10%) of **14** (oil,  $R_f = 0.71$ ). — IR (CCl<sub>4</sub>): 1640. — <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.19$  (s, 2H), 2.17 (s, 2H), 1.29 (s, 6H), 1.20 (s, 6H), 1.06 (s, 6H). — MS:  $m/z$  (%) = 222 (19) [M<sup>+</sup>], 207 (100).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (222.33) Calcd. C 75.63 H 9.97  
Found C 75.74 H 9.83

Acid **9** was isolated in 75% yield as described above.

#### Photolyses of **15a**

a) *In CH<sub>3</sub>OH*: Irradiation of 416 mg (2 mmol) of **15a** for 40 h and chromatography afforded 53 mg (15%) of **16a** (oil,  $R_f = 0.61$ ). — IR (film): 1631. — <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.62$  (t,  $J = 9.3$ , 1H), 4.11 (dd,  $J = 9.3$ , 5.6, 1H), 3.32 (m, 1H), 2.27 (s, 2H), 2.21 (s, 2H), 1.23 (d,  $J = 6.6$ , 3H), 1.09 (s, 6H). — MS:  $m/z$  (%) = 180 (29) [M<sup>+</sup>], 124 (100).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (180.25) Calcd. C 73.30 H 8.95  
Found C 72.99 H 9.08

The second fraction contained 71 mg (15%) of **19a** (oil,  $R_f = 0.49$ ). — IR (film): 3180, 1620. — <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10.01$  (s, OH), 3.54 (m, 1H), 3.38 (s, 3H), 2.70 (dd,  $J = 15.6$ , 0.7, 1H), 2.53 (dd,  $J = 15.6$ , 7.2, 1H), 2.34 (s, 2H), 2.21 (s, 2H), 1.14 (d,  $J = 6.0$ , 3H), 1.01 (s, 6H). — MS:  $m/z$  (%) = 212 (20) [M<sup>+</sup>], 59 (100).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (212.3) Calcd. C 67.89 H 9.50  
Found C 68.22 H 9.21

Carboxylic acid **17a** could not be detected by GC whereas **18a** was identified by GC-MS:  $m/z$  (%) = 240 (5) [M<sup>+</sup>], 208 (20), 165 (100).

b) *In CD<sub>3</sub>OH*: Irradiation of 104 mg (0.5 mmol) of **15a** for 32 h and prep. GC afforded 3 mg (3%) of **20a** (oil). — IR (film): 1630. — <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.33$  (m, 1H), 2.27 (s, 2H), 2.21 (s, 2H), 1.23 (d,  $J = 6.8$ , 3H), 1.09 (s, 6H). — MS:  $m/z$  (%) = 182 (30) [M<sup>+</sup>], 126 (100) (degree of D labeling on C-2 99%).

The second fraction collected by prep. GC was **23a** (11 mg, 10%, oil). — IR (film): 3200, 1610. — <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10.01$  (s, OH), 3.54 (m, 1H), 2.70 (dd,  $J = 15.7$ , 0.7, 1H), 2.53 (dd,  $J = 15.7$ , 7.2, 1H), 2.34 (s, 2H), 2.21 (s, 2H), 1.14 (d,  $J = 6.3$ , 3H), 1.01 (s, 6H). — MS:  $m/z$  (%) = 215 (2) [M<sup>+</sup>], 62 (100) (degree of D labeling 99%).

Ester **22a** was identified by GC-MS:  $m/z$  (%) = 243 (6) [M<sup>+</sup>], 165 (100).

c) *In 2-Propanol*: Irradiation of 416 mg (2 mmol) of **15a** for 36 h and chromatography afforded 58 mg (14%) of **24a** (oil,  $R_f = 0.66$ ). — IR (film): 1634. — <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.87$  (m, 1H), 2.23 (s, 2H), 2.20 (s, 2H), 1.39 (s, 6H), 1.14 (d,  $J = 6.9$ , 3H), 1.12 (s, 6H). — MS:  $m/z$  (%) = 208 (48) [M<sup>+</sup>], 193 (100).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (208.3) Calcd. C 74.96 H 9.68  
Found C 75.13 H 9.63

The second fraction contained 95 mg (20%) of **25a** (oil,  $R_f = 0.54$ ). — IR (film): 3270, 1621. — <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 10.2$  (s, OH), 3.46 (m, 1H), 3.24 (m, 1H), 2.74 (d,  $J = 4.6$ , 2H), 2.18 (s, 4H), 0.93 (d,  $J = 6.0$ , 3H), 0.89 (d,  $J = 6.0$ , 3H), 0.82 (d,  $J = 6.0$ , 3H), 0.79 (s, 6H). — MS:  $m/z$  (%) = 240 (10) [M<sup>+</sup>], 87 (100).

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> (240.3) Calcd. C 69.96 H 10.06  
Found C 70.13 H 10.11

#### Photolyses of **15b**

a) *In CH<sub>3</sub>OH*: Irradiation of 222 mg (1 mmol) of **15b** for 42 h and prep. GC afforded 17 mg (9%) of **16b** (oil). — IR (film): 1635. — <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 4.04$  (t,  $J = 9.6$ , 1H), 3.89 (dd,  $J = 9.6$ , 5.6,

1H), 3.06 (m, 1H), 2.07 and 2.04 (AB,  $J = 15.0$ , 2H), 1.84 (m, 1H), 1.46 (m, 1H), 0.74 (s, 6H), 0.73 (t,  $J = 7.4$ , 3H). — MS:  $m/z$  (%) = 194 (43) [M<sup>+</sup>], 165 (100).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (194.3) Calcd. C 74.19 H 9.34  
Found C 73.78 H 9.13

The other reaction products were characterized by GC-MS analysis.

**17b**: MS:  $m/z$  (%) = 224 (70) [M<sup>+</sup>], 192 (55), 177 (100). — **18b**: MS:  $m/z$  (%) = 254 (25) [M<sup>+</sup>], 193 (58), 181 (100). — **19b**: MS:  $m/z$  (%) = 226 (9) [M<sup>+</sup>], 154 (45), 73 (100).

b) *In CD<sub>3</sub>OH*: Irradiation of 111 mg (0.5 mmol) of **15b** for 32 h and prep. GC afforded 4 mg (4%) of **20b** (oil). — IR (film): 1634. — <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 3.05$  (m, 1H), 2.07 and 2.04 [AB,  $J = 15.0$ , 2H), 1.84 (m, 1H), 1.46 (m, 1H), 0.74 (s, 6H), 0.73 (t,  $J = 7.2$ , 3H). — MS:  $m/z$  (%) = 196 (44) [M<sup>+</sup>], 167 (100) (degree of D labeling on C-2 99%).

The other products were identified by GC-MS analysis.

**21b**: MS:  $m/z$  (%) = 225 (65) [M<sup>+</sup>], 193 (52), 178 (100). — **22b**: MS:  $m/z$  (%) = 257 (30) [M<sup>+</sup>], 193 (58), 181 (100). — **23b**: MS:  $m/z$  (%) = 229 (8) [M<sup>+</sup>], 154 (40), 73 (100).

c) *In 2-Propanol*: Irradiation of 444 mg (2 mmol) of **15b** for 36 h and chromatography afforded 65 mg (15%) of **24b** (oil,  $R_f = 0.62$ ). — IR (CCl<sub>4</sub>): 1645, 1630. — <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.75$  (m, 1H), 2.27 and 2.21 (AB,  $J = 15.8$ , 2H), 2.23 (s, 2H), 1.79 (m, 1H), 1.52 (m, 1H), 1.41 (s, 3H), 1.37 (s, 3H), 1.10 (s, 6H), 0.92 (t,  $J = 7.0$ , 3H). — <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 195.2$  (s), 175.3 (s), 115.3 (s), 93.1 (s), 51.1 (t), 49.3 (d), 38.2 (t), 33.9 (s), 29.7 (q), 28.8 (q), 28.4 (q), 22.1 (t), 22.0 (q), 12.5 (q). — MS:  $m/z$  (%) = 222 (51) [M<sup>+</sup>], 193 (100).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (222.3) Calcd. C 75.64 H 9.97  
Found C 75.62 H 9.71

From the mixture, **17b** (data above) and **25b** were characterized by GC-MS analysis.

**25b**: MS:  $m/z$  (%) = 254 (3) [M<sup>+</sup>], 211 (15), 179 (11), 165 (32), 59 (100).

#### Photolyses of **15c**

a) *In CH<sub>3</sub>OH*: Irradiation of 472 mg (2 mmol) of **15c** for 32 h, bulb-to-bulb distillation (120°C/0.1 Torr) and prep. GC of the distillate afforded 25 mg (6%) of **16c** (oil). — IR (film): 1635. — <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 4.02$  (dd,  $J = 9.6$ , 5.9, 1H), 3.93 (t,  $J = 9.6$ , 1H), 3.12 (m, 1H), 2.35 (m, 1H), 2.11 and 2.04 (AB,  $J = 15.9$ , 2H), 1.86 (s, 2H), 0.81 (d,  $J = 6.8$ , 3H), 0.78 (s, 3H), 0.72 (s, 3H), 0.71 (d,  $J = 6.8$ , 3H). — MS:  $m/z$  (%) = 208 (32) [M<sup>+</sup>], 165 (100).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (208.3) Calcd. C 74.96 H 9.68  
Found C 75.09 H 9.52

b) *In CD<sub>3</sub>OH*: Irradiation of 118 mg (0.5 mmol) of **15c** for 28 h and workup as under a) afforded 3 mg (3%) of **20c** (oil). — IR (film): 1635. — <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 3.12$  (m, 1H), 2.35 (m, 1H), 2.11 and 2.04 (AB,  $J = 15.9$ , 2H), 1.86 (s, 2H), 0.81 (d,  $J = 6.8$ , 3H), 0.78 (s, 3H), 0.72 (s, 3H), 0.71 (d,  $J = 6.8$ , 3H). — MS:  $m/z$  (%) = 210 (21) [M<sup>+</sup>], 167 (100) (degree of D labeling on C-2 >98%).

c) *In 2-Propanol*: From the irradiated (30 h) solution of 236 mg (1 mmol) of **15c**, **24c** was characterized by GC-MS analysis. — MS:  $m/z$  (%) = 236 (17) [M<sup>+</sup>], 193 (100), 109 (72).

From reactions a)–c) acid **26** was obtained by chromatography from the distillation residue in 70–75% yield as already described in ref.<sup>14</sup>.



Photolysis of **15c** in  $CD_3OD$ : Irradiation of 118 mg (0.5 mmol) of **15c** for 28 h and workup as above yielded 3 mg (3%) of **20c** (degree of D labeling on C-2 99%, no incorporation of D at C-1').

Photolysis of **15d** in  $CH_3OH$ : Irradiation of 237 mg (1 mmol) of **15d** for 26 h and GC-MS analysis of the reaction mixture indicated **16d**, MS:  $m/z$  (%) = 209 (26) [ $M^+$ ], 165 (100) (degree of D labeling on C-1' 75%, unchanged with respect to **15d**).

#### CAS Registry Numbers

1: 34818-29-6 / 4: 107096-85-5 / 9: 109875-40-3 / 10: 122313-09-1 / 11: 122313-10-4 / 12: 122313-24-0 / 13: 122313-11-5 / 14: 122313-12-6 / 15a: 24934-09-6 / 15b: 113768-45-9 / 15c: 27044-90-2 / 15d: 122313-34-2 / 16a: 22468-18-4 / 16b: 122313-19-3 / 16c: 122313-32-0 / 16d: 122313-35-3 / 17b: 122313-20-6 / 18a: 122313-13-7 / 18b: 122313-21-7 / 19a: 122313-25-1 / 19b: 122313-27-3 / 20a: 122313-14-8 / 20b: 122313-26-2 / 20c: 122313-22-8 / 21b: 122313-28-4 / 22a: 122313-16-0 / 22b: 122313-29-5 / 23a: 122313-15-9 / 23b: 122313-30-8 / 24a: 122313-17-1 / 24b: 122313-31-9 / 24c: 122313-23-9 / 25a: 122313-18-2 / 25b: 122313-33-1 / 26: 109875-42-5

<sup>1)</sup> D. Bellus, *Adv. Photochem.* **8** (1971) 109.

<sup>2)</sup> A. Yogev, Y. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 3520.

<sup>3)</sup> H. Hombrecher, P. Margaretha, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1477.

- <sup>4)</sup> A. Y. Strakov, E. Gudriniece, I. A. Strakova, *Khim. Geterotsikl. Soedin. Sb.* **1988**, 723.
- <sup>5)</sup> A. Y. Strakov, E. Gudriniece, D. Zicane, *Khim. Geterotsikl. Soedin. Sb.* **1974**, 1011.
- <sup>6)</sup> J. L. Davidson, P. N. Preston, *Adv. Heterocycl. Chem.* **30** (1982) 352.
- <sup>7)</sup> P. Albin, J. Blum, E. Dunkelblum, Y. Sasson, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 2402.
- <sup>8)</sup> K. Ichikawa, O. Itoh, T. Kawamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41** (1968) 1240.
- <sup>9)</sup> J. Yoshida, K. Sakaguchi, S. Isoe, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 2525.
- <sup>10)</sup> J. Yoshida, K. Sakaguchi, S. Isoe, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 6079.
- <sup>11)</sup> J. Yoshida, M. Yamamoto, N. Kawabata, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 6217.
- <sup>12)</sup> K. Hobel, P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 995.
- <sup>13)</sup> K. Hobel, P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* **72** (1989) 975.
- <sup>14)</sup> H. Hombrecher, P. Margaretha, P. Tissot, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 1681.
- <sup>15)</sup> R. Verh e, N. de Kimpe, in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Z. Rappoport, Ed.), p. 573, J. Wiley, Chichester, New York, 1987.
- <sup>16)</sup> P. Margaretha, in „Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*“, **6/1b**, 432.
- <sup>17)</sup> S. Gelin, B. Chantegrel, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **273** (1971) 635.
- <sup>18)</sup> B. M. Monroe, *J. Heterocycl. Chem.* **6** (1969) 917.
- <sup>19)</sup> P. Margaretha, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1449.
- <sup>20)</sup> W. Kirmse, H. D. Scholz, H. Arnold, *Liebigs Ann. Chem.* **711** (1968) 22.

[174/89]

Trimethylsilylcyanid als Umpolungsreagens, XVIII<sup>1)</sup>Nucleophile Acylierung von  $\alpha$ -Chlorcarbonyl-Verbindungen – ein neuer und diastereoselektiver Zugang zu substituierten  $\alpha,\beta$ -EpoxyketonenSiegfried Hünig\* und Claus Marschner<sup>2)</sup>Institut für Organische Chemie der Universität,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg, F.R.G.

Eingegangen am 5. Juni 1989

**Key Words:** Umpolung / Trimethylsilyl cyanide / Nucleophilic acylation / Diastereoselectivity / Epoxy ketones**Trimethylsilyl Cyanide – A Reagent for Umpolung, XVIII<sup>1)</sup>. – Nucleophilic Acylation of  $\alpha$ -Chlorcarbonyl Compounds – a Novel and Diastereoselective Approach to Substituted  $\alpha,\beta$ -Epoxy Ketones**

The addition products of trimethylsilyl cyanide and benzaldehyde (**1a**), furfural (**1b**), and  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes **2a–c**, respectively, react after deprotonation with  $\alpha$ -chloroaldehydes and -ketones **3a–d**. By 1,4-*O*-silyl rearrangement and cyanide elimination *O*-trimethylsilyl acyloins **4** and **9**,

respectively, are formed. With fluoride, **4** and **9** react to  $\alpha,\beta$ -epoxy ketones **5** and **10** in high yield and with *E/Z* selectivities from 80:20 to >95:<5. By this novel route even  $\alpha,\beta$ -unsaturated epoxy ketones (**10**) become available.

In den beiden vorangegangenen Mitteilungen wurde gezeigt, daß Benzaldehyd sowie  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde nach ihrer Umpolung mit Trimethylsilylcyanid zu **1a**<sup>3)</sup> bzw. **2a–c**<sup>1)</sup>  $\alpha$ -Alkyl- oder Aryl-substituierte Carbonyl-Verbindungen nucleophil acylieren. Nach Desilylierung entstehen dabei  $\alpha$ -Hydroxycarbonyl-Verbindungen mit z.T. sehr hoher Diastereoselektivität<sup>1,3)</sup>.

Es lag deshalb nahe, auch  $\alpha$ -Halogencarbonyl-Verbindungen als Elektrophile einzusetzen, zumal auf diesem neuen und zugleich prinzipiell stereoselektiven Wege  $\alpha,\beta$ -Epoxyketone zugänglich werden sollten. Diese Verbindungsklasse ist wegen ihrer mehrfachen Funktionalität synthetisch vielseitig einsetzbar<sup>4,5)</sup>.

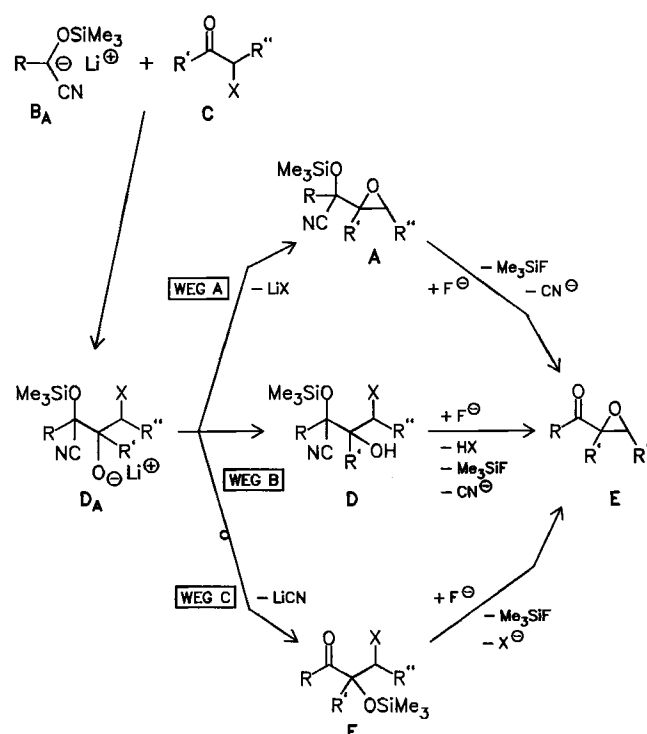
Die vorliegende Mitteilung berichtet über die aus **1a, b** sowie **2a–c** und den  $\alpha$ -Chlorcarbonyl-Verbindungen **3a–d** synthetisierten Verbindungen.

Aufgrund der vorliegenden Erfahrungen zur Vermeidung von Nebenreaktionen (vgl. Lit.<sup>1,3)</sup>) sollte sich das angestrebte Ziel grundsätzlich auf den Wegen A–C im Schema 1 erreichen lassen.

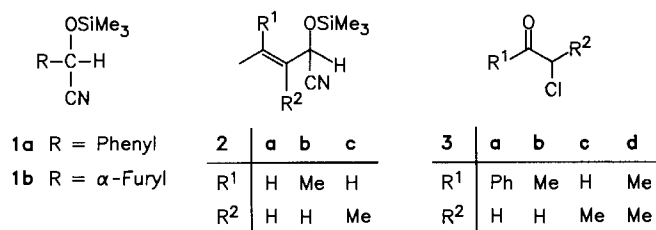
Die aus **B<sub>A</sub>** und **C** entstandenen Addukte **D<sub>A</sub>** könnten auf Weg A unter LiX-Abspaltung den Oxiran-Ring zu **A** schließen, aus dem durch die übliche Fluorid-induzierte Desilylierung die gewünschten  $\alpha,\beta$ -Epoxyketone **E** entstehen sollten. Auf Weg B würde man durch Protonierung von **D<sub>A</sub>** zunächst **D** gewinnen, das Fluorid- und Basen-induziert ebenfalls in **E** übergehen sollte. Schließlich müßte auf Weg C unter 1,4-*O*-Silyl-Wanderung<sup>1,3)</sup> das  $\beta$ -Halogeno- $\alpha$ -trimethylsiloxy-Keton **F** entstehen, das Fluorid-Ionen in **E** umwandeln sollten.

Die Bearbeitung der skizzierten Reaktionsfolgen zeigte sehr bald, daß Weg A nicht zu realisieren ist: Die Wanderung der Silyl-Gruppe **D<sub>A</sub>**  $\rightarrow$  **F** erfolgt wesentlich rascher als die LiX-Abspaltung **D<sub>A</sub>**  $\rightarrow$  **A**.

Schema 1. Mögliche Reaktionswege zur Synthese von  $\alpha,\beta$ -Epoxyketonen durch nucleophile Acylierung von  $\alpha$ -Chlorcarbonyl-Verbindungen



Es wurde deshalb vor allem Weg C verfolgt, obwohl Weg B auch gangbar ist. Zum Einsatz kamen die Modellssubstrate **1a**<sup>3)</sup>, **b**<sup>6)</sup> sowie **2a–c**<sup>1)</sup> als Nucleophile nach Deprotonierung mit LDA und **3a–d** als Elektrophile.



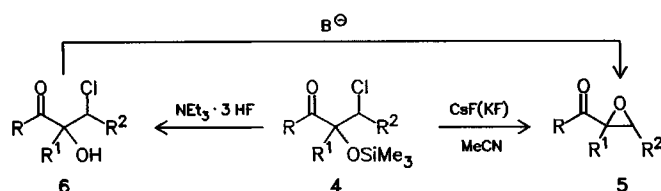
### Nucleophile Acylierung von 3a–d mit den Anionen von 1a und 1b

Die Reaktionen von **1a<sub>L</sub>** und **1b<sub>L</sub>** in Tetrahydrofuran bei  $-78^\circ\text{C}$  mit den Chlorcarbonyl-Verbindungen **3a–d** bereiten keinerlei Schwierigkeiten. Nach Aufwärmung auf  $0^\circ\text{C}$ <sup>3)</sup> oder über wässrige Aufarbeitung<sup>3)</sup> lassen sich glatt die *O*-Silylacyloine **4** in 69–86prozentiger Ausbeute gewinnen, wie Tab. 1 zeigt. Bei wässriger Aufarbeitung ( $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ ) kann **4** durch die stark alkalische Reaktion der Lösung bereits teilweise zu **6** desilyliert werden. Dies läßt sich durch rasches Nachschütteln mit Ammoniumchlorid-Lösung unterbin-

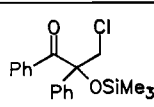
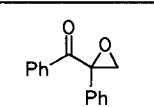
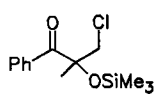
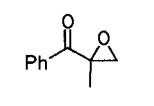
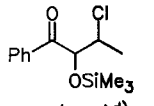
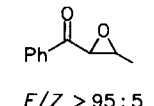
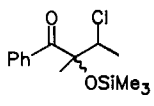
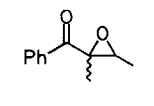
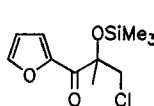
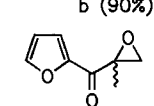
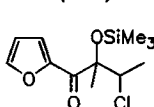
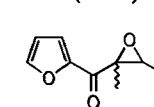
den<sup>3)</sup>. Die zweckmäßigere Methode besteht im Aufwärmlösen der Reaktionslösung. Die Umwandlung von **4** in die  $\alpha,\beta$ -Epoxyketone **5** ist auf zwei Wegen möglich:

1. Man desilyliert unter protischen Bedingungen [z. B. mit Triethylamintris(hydrofluorid)] zu den gut isolierbaren Chlorhydrinen **6** und schließt den Oxiran-Ring mit starken Basen.

2. Eleganter ist die Behandlung von **4** mit Cäsium- oder Kaliumfluorid unter aprotischen Bedingungen, wobei unmittelbar **5** entsteht. Auf diese Weise lassen sich nahezu quantitative Ausbeuten an **5** erzielen, wie aus Tab. 1 zu entnehmen ist. Mit Tetrabutylammoniumfluorid erhält man häufig niedrigere Ausbeuten, weil dieses Reagens nicht leicht von protischen Verunreinigungen zu befreien ist.



Tab. 1. Nucleophile Acylierung der  $\alpha$ -Chlorcarbonyl-Verbindungen **3** mit den umgepolten (hetero)aromatischen Aldehyden **1** nach Deprotonierung mit LDA in THF und Umwandlung der Siloxyketone **4** in die  $\alpha,\beta$ -Epoxyketone **5**

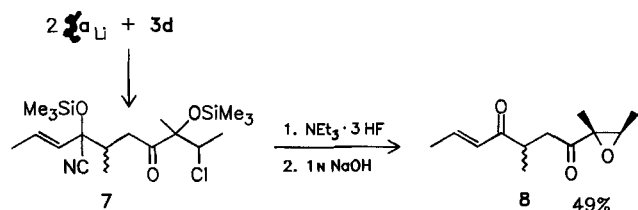
Edukte	Siloxyketone <sup>a)</sup>	Epoxyketone <sup>b)</sup>
1a + 3a	$\xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Cl}]{1. -78 \rightarrow 0^\circ\text{C} (7 \text{ h})}$  <p><b>4aa</b> (87%)</p>	$\xrightarrow[2. \text{KOH}/\text{Et}_2\text{O} (15 \text{ h})]{1. \text{NEt}_3 \cdot 3 \text{ HF} (3 \text{ d})}$  <p><b>5aa</b> (45%)</p>
1a + 3b	$\xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}]{1. -78^\circ\text{C} (2 \text{ h})}$  <p><b>4ab</b> (69%)<sup>b)</sup></p>	$\xrightarrow[3 \text{ h}]{\text{CsF}/\text{MeCN}}$  <p><b>5ab</b> (99%)<sup>c)</sup></p>
1a + 3c	$\xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Cl}]{1. -78 \rightarrow 0^\circ\text{C} (7 \text{ h})}$  <p><b>4ac</b> (93%)<sup>d)</sup></p>	$\xrightarrow[2. 2 \text{ n NaOH} (2 \text{ h})]{1. \text{NEt}_3 \cdot 3 \text{ HF} (4 \text{ h})}$  <p><i>E/Z</i> &gt; 95 : 5 <b>5ac</b> (82%)</p>
1a + 3b	$\xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Cl}]{1. -78 \rightarrow 0^\circ\text{C} (2 \text{ h})}$  <p><b>4ad</b> (82%)</p>	$\xrightarrow[3 \text{ h}]{\text{a) CsF}/\text{MeCN} (5 \text{ h})}$  <p><i>E/Z</i> 86 : 14 <b>5ad</b>, a (82%) b (90%)<sup>d)</sup></p>
1b + 3b	$\xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}]{1. -78^\circ\text{C} (2 \text{ h})}$  <p><b>4bb</b> (62%)</p>	$\xrightarrow[3 \text{ h}]{\text{CsF}/\text{MeCN}}$  <p><b>5bb</b> (100%)<sup>d)</sup></p>
1b + 3d	$\xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Cl}]{1. -78^\circ\text{C} (2 \text{ h})}$ $\xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Cl}]{2a. \text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}}$  <p><b>4bd</b>, a (59%)<sup>b)</sup> b (100%)<sup>d)</sup></p>	$\xrightarrow[3 \text{ h}]{\text{CsF}/\text{MeCN}}$  <p><i>E/Z</i> &gt; 95 : 5 <b>5bd</b>, (100%)<sup>d)</sup></p>

<sup>a)</sup> Nach Radialchromatographie oder Kugelrohrdestillation. — <sup>b)</sup> Durch die stark basischen Bedingungen entsteht teilweise auch **6** (**6ab**: 11%; **6bd**: 13%). — <sup>c)</sup> Nach Filtration durch Kieselgel <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (90 MHz) rein. — <sup>d)</sup> Rohausbeute.

Die nucleophile Acylierung der  $\alpha$ -Chlorcarbonyl-Verbindungen **3** kann ohne Isolierung von **4** direkt bis zu **5** weitergeführt werden. Auf diese Weise ließ sich **3d** durch nucleophile Acylierung mit **1b<sub>A</sub>** in nahezu quantitativer Ausbeute in **5bd** ( $E/Z = 97:3$ ) überführen.

### Nucleophile Acylierung von **3a–d** mit den Anionen von **2a–c**

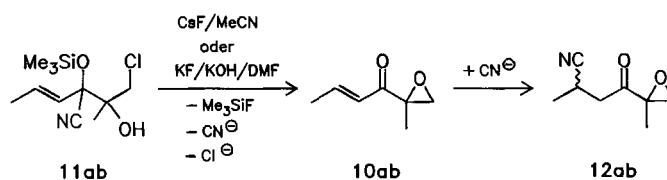
Der Ersatz aromatischer durch  $\alpha,\beta$ -ungesättigte, umgepolte Aldehyde bringt eine schon ausführlich behandelte Schwierigkeit<sup>1)</sup> mit sich: In Tetrahydrofuran-Lösung überwiegt die Bildung von 2:1-Addukten. Das gilt auch für  $\alpha$ -Chlorcarbonyl-Verbindungen als Elektrophile, wie das folgende Beispiel zeigt.



Tab. 2. Nucleophile Acylierung der  $\alpha$ -Chlorcarbonyl-Verbindungen **3** mit den umgepolten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden nach Deprotonierung mit LDA bei  $-78^\circ\text{C}$  in Diethylether; wäßrige Aufarbeitung ( $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Cl}$ ) liefert die  $\alpha$ -Siloxyketone **9**, die mit  $\text{CsF}/\text{MeCN}$  (3–4 h) in die  $\alpha,\beta$ -Epoxyketone **10** übergeführt werden

Mit Ether als Solvens<sup>1)</sup> läßt sich auch hier die 2:1-Adduktbildung unterdrücken; die Reaktion bleibt beim 1:1-Addukt vom Typ **D<sub>A</sub>** stehen. Erst durch wäßrige Aufarbeitung ( $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Cl}$ ) wird die Wanderung der Silyl-Gruppe zum *O*-Silylacyloin **9** ausgelöst. Cäsiumfluorid führt **9** glatt in die Epoxyketone **10** über, Tab. 2 enthält die getesteten Beispiele.

Wie eingangs erwähnt, läßt sich zur Synthese von **10** auch Weg **B** einschlagen. Man isoliert nach Ansäuern der Reaktionsmischung in Ether bei  $-78^\circ\text{C}$  mit Trifluoressigsäure die *O*-Silylcyanhydrine vom Typ **D**, hier am Beispiel von **11ab** durchgeführt. Dabei muß man aufgrund früherer Erfahrungen<sup>7,8)</sup> damit rechnen, daß sich die abgespaltenen Cyanid-Ionen wenigstens teilweise an das Primärprodukt **10ab** zu **12ab** addieren.



Tatsächlich isoliert man nach Reaktion von **11ab** mit  $\text{KF}/\text{KOH}$  in DMF ein Rohprodukt, das zu  $>95\%$  ( $^1\text{H-NMR}$ ) **12ab** enthält, das nach Kugelrohrdestillation in 47proz. Ausbeute isoliert werden konnte. Mit  $\text{CsF}$  in Acetonitril wurden **10ab** und **12ab** als 1:1-Gemisch isoliert. Um die unerwünschte Folgereaktion zu unterdrücken, muß dem Ansatz ein wirksamer Fänger für Cyanid-Ionen zugesetzt werden. Das früher erfolgreich angewandte Zinkoxid<sup>7,8)</sup> war hier kaum wirksam. Dagegen sind mit  $\text{CsF}/\text{Ag}_2\text{O}$  in Acetonitril  $>95\%$  **10ab** zu erzielen, das nach Radialchromatographie in 63proz. Ausbeute gewonnen wurde. Das in anderem Zusammenhang bereits erwähnte Silberfluorid<sup>9)</sup> sollte hier gleichfalls geeignet sein.

### Produktanalyse und Konfigurationszuordnung

Beim Einsatz der  $\alpha$ -chiralen Elektrophile 2-Chlorpropenal (**3c**) und 3-Chlor-2-butanon (**3d**) sind nach der nucleophilen Acylierung mit **1** oder **2** *syn/anti*-Diastereomere zu erwarten (**4ac**, **4ad**, **4bd**, **9ad**, **9cd**). Deren Verhältnis spiegelt sich im  $Z/E$ -Verhältnis der entsprechenden Oxirane wider, da der Ringschluß als intramolekulare  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion<sup>9)</sup> erfolgt. Allerdings muß wegen der basischen Reaktionsbedingungen bei den von **3c** abgeleiteten Produkten mit einer zusätzlichen  $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung gerechnet werden.

Die *syn/anti*- bzw.  $Z/E$ -Verhältnisse wurden jeweils an den Rohprodukten  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. Da die Konfigurationen und die zugehörigen  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der  $\alpha,\beta$ -Epoxyketone **5ac**<sup>10)</sup> und **5ad**<sup>11)</sup> bereits bekannt sind, ließen sich die Konfigurationen der restlichen Epoxyketone **5** und **10** eindeutig zuordnen. Wegen der stark von 1:1 abweichenden  $Z/E$ -Verhältnisse lagen damit die NMR-Signale für die *syn/anti*-Diastereomeren **4** und **9** fest.

Im Oxiran **5ac** koppeln die H-Atome am Oxiran-Ring mit  $J_{2,3} = 2$  Hz. Dies ist charakteristisch für (*E*)-Oxirane, während bei den (*Z*)-Isomeren ein Wert von ca. 5 Hz ge-

Edukte	$\alpha$ -Siloxyketone <sup>a)</sup>	$\alpha, \beta$ -Epoxyketone <sup>b)</sup>
<b>2a</b> + <b>3b</b>	 <b>9ab</b> (71%)	 <b>10ab</b> (99%)
<b>2a</b> + <b>3d</b>	 <b>9ad</b> (64%)	 $E/Z$ 80:20 <b>10ad</b> (100%)
<b>2b</b> + <b>3b</b>	 <b>9bb</b> (43%)	 <b>10bb</b> (82%)
<b>2c</b> + <b>3d</b>	 <b>9cd</b> (50%)	 $E/Z$ 82:18 <b>10cd</b> (86%)

<sup>a)</sup> Nach Kugelrohrdestillation oder Radialchromatographie. —

<sup>b)</sup> Nach Filtration durch Kieselgel (**10ab**, **10ad**), Radialchromatographie (**10cd**) oder Kugelrohrdestillation (**10bd**).

Über die Zwischenstufe **7** erhält man schließlich, wie schon erwähnt<sup>1)</sup>, in 49proz. Ausbeute die interessante multifunktionelle Verbindung **8**.

funden wird<sup>12)</sup>. Von den <sup>1</sup>H-NMR-Signalen der Oxiran-Methyl-Gruppen in **5ad**, **5bd**, **10ad** und **10cd** sind die bei tiefstem Feld der Acyl-substituierten Ringposition zuzuschreiben. Die Methyl-Signale am benachbarten Ring-C-Atom erscheinen im (*Z*)-Isomeren am stärksten hochfeldverschoben. Entsprechendes gilt für die *syn*-Isomeren der Vorstufen **4ad**, **4bd**, **9ad** und **9cd**.

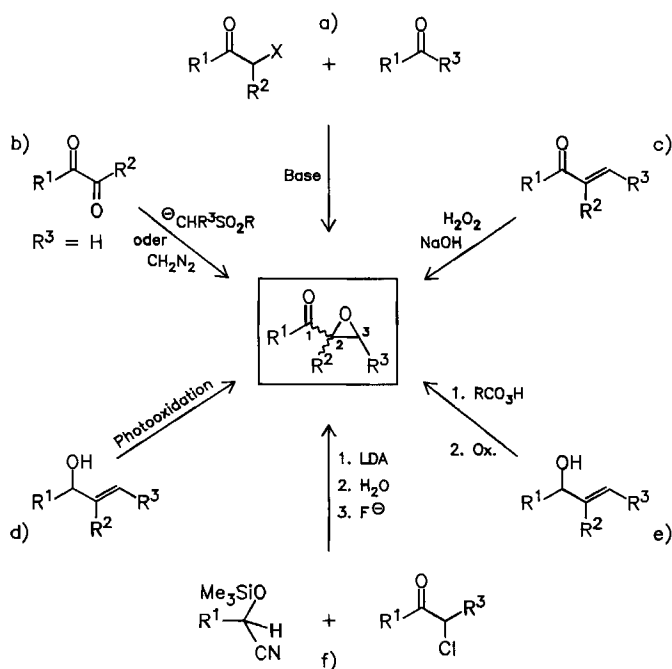
### Diskussion der Ergebnisse

Die eingesetzten Carbonyl-Verbindungen, deren Chiralität durch ein  $\alpha$ -Chlor-Atom hervorgerufen wird (**3**), bewirken bei der Reaktion mit den umgepolten (hetero)aromatischen (**1**) und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden (**2**) eine erstaunlich hohe 1,2-asymmetrische Induktion mit Diastereoselektivitäten von 82:18 bis  $>95:<5$ . Ähnlich hohe Selektivitäten ließen sich nur mit  $\alpha$ -Phenyl-<sup>3)</sup> nicht aber mit  $\alpha$ -Ethyl-carbonyl-Verbindungen<sup>1)</sup> erzielen. Dabei entspricht die Bevorzugung von *anti*-konfigurierten Produkten **4** und **9** auch hier einer nach dem Felkin-Anh-Modell<sup>13,14)</sup> vorhersagbaren Angriffsrichtung.

Zur Synthese der gewünschten Epoxyketone **5** und **10** mit entsprechender *Z/E*-Selektivität empfiehlt es sich nicht, nach Schema 1 auf Weg B den Typ **D** zu isolieren. Der Folgeschritt (**D**  $\rightarrow$  **E**) erfordert, wie am Beispiel **11ab** erläutert, nicht nur ein Desilylierungsmittel, sondern auch einen starken Fänger für Cyanid-Ionen ( $\text{Ag}^+$ ), um die unerwünschte Cyanid-Addition an das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Epoxyketon auszuschalten. Viel einfacher gelingt dies auf Weg C, auf dem das Primäraddukt **D<sub>A</sub>** direkt zu **F** umgelagert und – eventuell ohne Reinigung – in **E** übergeführt wird, wie die Ergebnisse von Tab. 1 und 2 belegen.

Wie aus Schema 2 zu erkennen ist, ergänzt die hier vorgestellte Methode zur Synthese von  $\alpha,\beta$ -Epoxyketonen die

Schema 2. Bekannte Synthesewege a)–e)<sup>4,5)</sup> und der hier beschriebene Weg f) zur Gewinnung von  $\alpha,\beta$ -Epoxyketonen

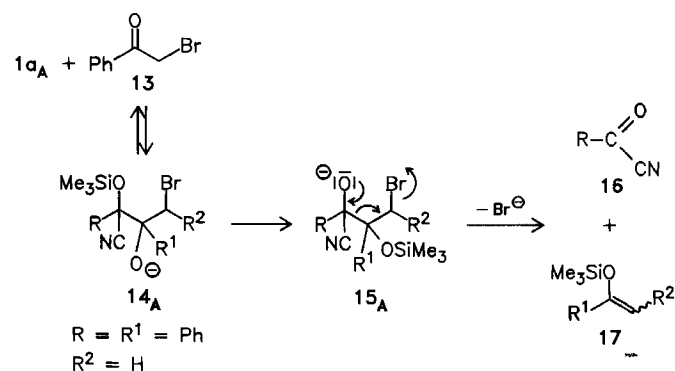


bisher bekannten Verfahren<sup>4,5)</sup> in vorteilhafter Weise. Während auf den Wegen a)–e) entweder ein vorgegebenes C-Gerüst epoxidiert oder der Gerüstaufbau zwischen  $\text{C}^2$ – $\text{C}^3$  erfolgt, erlaubt die nucleophile Acylierung von  $\alpha$ -Chlor-Verbindungen (Weg f) eine  $\text{C}^1$ – $\text{C}^2$ -Verknüpfung.

Die Bedeutung der hier beschriebenen Reaktionsfolge (Weg f) sollte sich vor allem bei der gezielten Synthese von  $\alpha,\beta$ -Epoxy- $\alpha',\beta'$ -ungesättigten Ketonen vom Typ **10** (Tab. 2) erweisen.

Auf den beiden bekannten Wegen dürften entweder die Edukte oder die Selektivitäten Probleme bereiten. So sind z. B. die Epoxyketone **10** nicht durch selektive Epoxidierung der entsprechenden Dienone<sup>4)</sup> zugänglich.

Es sei noch erwähnt, daß  $\alpha$ -Chlorcarbonyl-Verbindungen nicht durch die  $\alpha$ -Brom-Derivate ersetzt werden können.



Zwar entsteht aus **1a<sub>A</sub>** und  $\omega$ -Bromacetophenon (**13**) offensichtlich das Primäraddukt **14<sub>A</sub>**, das sich erwartungsgemäß rasch zu **15<sub>A</sub>** umlagert. Hier jedoch gabelt sich die Reaktion. Unterbricht man bei  $-78^\circ\text{C}$  durch Ammoniumchlorid-Lösung, so enthält das stark verunreinigte Produkt neben etwas **1a** und **14** hauptsächlich das erwartete Siloxy-Derivat **15**. Läßt man die Lösung jedoch auf  $0^\circ\text{C}$  anwärmen, so treten als Hauptprodukte Benzoylcyanid (**16**) und der Silylenolether **17** auf, die durch die Aufarbeitungsbedingungen teilweise hydrolysiert werden. Danach ist **15<sub>A</sub>** einer Grob-Fragmentierung<sup>15)</sup> erlegen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF AG*, Ludwigshafen/Rhein, für die Unterstützung dieser Arbeit. C. M. dankt für ein *Bayerisches Hochschulstipendium* zur Förderung des künstlerischen und wissenschaftlichen Nachwuchses.

### Experimenteller Teil

Geräte, Solventien, Elementaranalysen sowie allgemeine Arbeitsvorschriften AAV-A bis AAV-E vgl. Lit.<sup>3)</sup> Reagentien: Phenyl(trimethylsilyloxy)acetonitril<sup>3)</sup> (**1a**); (2-Furyl)(trimethylsilyloxy)acetonitril<sup>16)</sup> (**1b**); (*E*)-(Trimethylsilyloxy)-3-pentennitril<sup>1)</sup> (**2a**); 4-Methyl-2-(trimethylsilyloxy)-3-pentennitril<sup>1)</sup> (**2b**); (*E*)-3-Methyl-2-(trimethylsilyloxy)-3-pentennitril<sup>1)</sup> (**2c**); 1-Chloracetophenon (**3a**) (Aldrich), Sdp.  $244-248^\circ\text{C}$ ; 1-Chlor-2-propanon (**3b**) (Aldrich), Sdp.  $120^\circ\text{C}$ ; 2-Chlorpropanal<sup>17)</sup> (**3c**); 3-Chlor-2-butanon (**3d**) (Aldrich), Sdp.  $114-117^\circ\text{C}$ .

Versuche zu Tab. 1

3-Chlor-1,2-diphenyl-2-(trimethylsilyloxy)-1-propanon (**4aa**): 2.05 g (10.0 mmol) **1a** werden nach AAV-A in 20 ml THF metalliert und

mit 1.54 g (10.0 mmol) **3a** in 5 ml THF versetzt. Innerhalb von 7 h wird auf 0°C aufgewärmt und nach AAV-B aufgearbeitet. Das isolierte gelbe Öl wird durch Kugelrohrdestillation bei 140–145°C/0.001 Torr von nichtflüchtigen Bestandteilen abgetrennt. Man erhält 2.90 g (87%) **4aa** als schwach gelbe Flüssigkeit, die sofort zu **5aa** umgesetzt wird.

**3-Chlor-2-methyl-1-phenyl-2-(trimethylsilyloxy)-1-propanon (4ab):** Nach AAV-A werden 1.03 g (5.00 mmol) **1a** mit 5.00 mmol LDA metalliert und mit 0.46 g (5.00 mmol) **3b** umgesetzt. Nach 2 h bei –78°C werden 20 ml NaCl-Lösung zugegeben, und dann wird weiter nach AAV-B aufgearbeitet. Die Kugelrohrdestillation des Rohprodukts (1.38 g, >100%) bei 90–100°C/0.025 Torr liefert 1.11 g eines gelben Öls, dessen Auftrennung durch Radialchromatographie [4 mm, PE/Et<sub>2</sub>O (9:1)] zwei Fraktionen liefert: 1. (*R<sub>f</sub>* = 0.62) 0.78 g (58%) **4ab**; 2. (*R<sub>f</sub>* = 0.14) 0.10 g (11%) **4ab** (OH).

**4ab:** IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3070 cm<sup>-1</sup> (=CH), 2965, 2900 (CH), 1680 (C=O), 1595, 1575 (C=C<sub>Ar</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$  = 0.17 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.70 (s, 3H, 2-Me), AB-System ( $\delta_A$  = 3.75,  $\delta_B$  = 3.99, *J*<sub>AB</sub> = 13.8 Hz, 2H, 3-H), 7.32–7.53 (m, 3H, *m,p*-Aromaten-H), 7.97–8.20 (m, 2H, *o*-Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22 MHz):  $\delta$  = 1.82 (q, SiMe<sub>3</sub>), 24.75 (q, 2-Me), 51.46 (t, C-3), 82.39 (s, C-2), 127.87, 129.91, 132.45 (d, Aromaten-C), 135.34 (s, Aromaten-C), C-1 wird wegen zu geringer Intensität nicht beobachtet.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ClO<sub>2</sub>Si (270.8) Ber. C 57.66 H 7.07  
Gef. C 58.03 H 7.16

**3-Chlor-2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon [4ab (OH)]:** IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3460 cm<sup>-1</sup> (OH), 3070 (=CH), 2980, 2940 (CH), 1675 (C=O), 1595, 1575 (C=C<sub>Ar</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$  = 1.70 (s, 3H, 2-Me), AB-System ( $\delta_A$  = 3.77,  $\delta_B$  = 4.14, *J*<sub>AB</sub> = 11.0 Hz, 2H, 3-H), 4.00 (br. s, 1H, OH), 7.38–7.58 (m, 3H, *m,p*-Aromaten-H), 7.93–8.15 (m, 2H, *o*-Aromaten-H).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>2</sub> (198.7) Ber. C 60.46 H 5.58 Gef. C 60.13 H 5.89

**3-Chlor-1-phenyl-2-(trimethylsilyloxy)-1-butanon (4ac):** 1.03 g (5.00 mmol) **1a** werden mit 0.56 g (6.00 mmol) frisch destilliertem **3c** analog zu **4aa** umgesetzt und nach AAV-B aufgearbeitet. Man erhält 0.96 g (93%) rohes **4ac**, das sofort zu **5ac** umgesetzt wird.

**(2R\*,3S\* und 2S\*,3S\*)-3-Chlor-2-methyl-1-phenyl-2-(trimethylsilyloxy)-1-butanon (anti/syn-4ad):** 1.03 g (5.00 mmol) **1a** werden gemäß AAV-A mit 5.00 mmol LDA in 25 ml absol. THF metalliert und mit 0.53 g (5.00 mmol) **3d** umgesetzt. Nach 1 d bei –78°C wird das Methanol/Trockeneis-Bad durch ein Eis-Bad ersetzt und die Reaktionsmischung 1 h bei 0°C nachgerührt. Nach der Aufarbeitung gemäß AAV-B verbleiben 1.57 g (>100%) **4ad** als blaßgelbes Öl (<sup>1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz: *anti/syn* = 87:13). 1.31 g des Rohprodukts werden durch Radialchromatographie [4 mm, PE/Et<sub>2</sub>O (25:1)] gereinigt und liefern 0.97 g (82%) **4ad** als blaßgelbes Öl (<sup>1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz: *anti/syn* = 87:13). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3050 cm<sup>-1</sup> (=CH), 3000, 2965, 2905 (CH), 1690 (C=O), 1595, 1580 (C=C<sub>Ar</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$  = 0.13 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.60 [1.43] (d, *J*<sub>4,3</sub> = 6.6 Hz, 3H, 4-H), 1.63 (s, 3H, 2-Me), 4.53 (q, *J*<sub>3,4</sub> = 6.6 Hz, 1H, 3-H), 7.43–7.63 (m, 3H, *m,p*-Aromaten-H), 8.05–8.25 (m, 2H, *o*-Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22 MHz):  $\delta$  = 1.90 (q, SiMe<sub>3</sub>), 19.21 [19.42], 20.72 [21.72] (q, 2-Me, C-4), 61.78 [63.38] (d, C-3), 84.94 [85.80] (s, C-2), 127.94, 129.70 [130.07], 132.17 [132.35] (d, Aromaten-C), 135.96 (s, Aromaten-C), 202.10 (s, C-1).

C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>ClO<sub>2</sub>Si (184.6) Ber. C 59.08 H 7.44  
Gef. C 59.35 H 7.12

**3-Chlor-1-(2'-furyl)-2-(trimethylsilyloxy)-1-propanon (4bb):** 977 mg (5.00 mmol) **1b** werden mit 463 mg (5.00 mmol) **3b** analog AAV-A in 25 ml absol. THF umgesetzt und mit NaCl-Lösung aufgearbeitet.

Nach der Kugelrohrdestillation des Rohprodukts (1340 mg, 103%) bei 90–110°C/0.025 Torr erhält man 808 mg (62%) **4bb** als <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz) reines, blaßgelbes Öl. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3140 cm<sup>-1</sup> (=CH), 2965, 2900 (CH), 1670 (C=O), 1560 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$  = 0.20 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.63 (s, 3H, 2-Me), AB-System ( $\delta_A$  = 3.75,  $\delta_B$  = 3.95, *J*<sub>AB</sub> = 11.0 Hz, 2H, 3-H), 6.58 (m, 1H, Furyl-H), 7.48–7.75 (m, 2H, Furyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22 MHz):  $\delta$  = 1.92 (q, SiMe<sub>3</sub>), 24.20 (q, 2-Me), 51.17 (t, C-3), 81.48 (s, C-2), 111.85 (d, C-4'), 121.17 (d, C-3'), 146.71 (d, C-5'), 149.99 (s, C-2'), 189.07 (s, C-1').

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>ClO<sub>3</sub>Si (260.8) Ber. C 50.66 H 6.58  
Gef. C 50.79 H 6.84

**(2R\*,3S\*)-3-Chlor-1-(2'-furyl)-2-methyl-2-(trimethylsilyloxy)-1-butanon (anti-4bd):** Ansatz, Durchführung und Aufarbeitung wie bei **4bb**. Nach Kugelrohrdestillation des Rohprodukts (1390 mg, 101%) bei 90–110°C/0.02 Torr verbleiben 830 mg blaßgelbes Öl, das bei der Radialchromatographie [4 mm, PE/Et<sub>2</sub>O (9:1)] zwei Fraktionen liefert: 1. (*R<sub>f</sub>* = 0.45) 492 mg (36%) *anti-4bd*; 2. (*R<sub>f</sub>* = 0.13) 129 mg (13%) *anti-4bd* (OH).

**4bd:** IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3140 cm<sup>-1</sup> (=CH), 2960, 2900 (CH), 1675 (C=C), 1560 (C=C<sub>Ar</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$  = 0.15 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.47 (d, *J*<sub>4,3</sub> = 7.0 Hz, 3H, 4-H), 1.57 (s, 3H, 2-Me), 4.45 (d, *J*<sub>3,4</sub> = 7.0 Hz, 1H, 3-H), 6.47–6.64 (m, 1H, Furyl-H), 7.42–7.62 (m, 2H, Furyl-H).

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>ClO<sub>3</sub>Si (274.8) Ber. C 52.45 H 6.79  
Gef. C 52.29 H 7.03

**(2R\*,3S\*)-3-Chlor-1-(2'-furyl)-2-hydroxy-2-methyl-1-butanon [anti-4bd (OH)]:** IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3450 cm<sup>-1</sup> (OH), 3140 (=CH), 2980, 2930 (CH), 1655 (C=O), 1560 (C=C<sub>Ar</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$  = 1.37 (d, *J*<sub>4,3</sub> = 7.0 Hz, 3H, 4-H), 1.70 (s, 3H, 2-Me), 3.90 (br. s, 1H, OH), 4.74 (q, *J*<sub>3,4</sub> = 7.0 Hz, 1H, 3-H), 6.62 (m, 1H, Furyl-H), 7.42–7.75 (m, 2H, Furyl-H).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>3</sub> (202.6) Ber. C 53.35 H 5.47 Gef. C 53.28 H 5.33

**2,3-Epoxy-1,2-diphenylpropanon (5aa):** 1.13 g (3.40 mmol) rohes **4aa** werden in 4 ml THF mit 0.65 mg (4.00 mmol) NEt<sub>3</sub> · 3 HF versetzt und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 5 ml H<sub>2</sub>O wird die wäßrige Phase dreimal mit je 3 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit wenig H<sub>2</sub>O gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene gelbe Öl (0.80 g) wird in 8 ml Et<sub>2</sub>O aufgenommen und mit 0.22 g (4.00 mmol) gepulvertem KOH versetzt. Es wird 15 h bei Raumtemp. gerührt und nach Zugabe von 5 ml H<sub>2</sub>O wie oben aufgearbeitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 0.40 g (52%) eines schwach gelben Öls, das nach Kugelrohrdestillation (55–60°C/0.001 Torr) 0.34 g (45%) **5aa** als schwach gelbes Öl (teilweise auskristallisierend) liefert; identisch mit dem in Lit.<sup>18)</sup> beschriebenen Produkt vom Schmp. 30°C. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3070 cm<sup>-1</sup>, 3040 (C=C<sub>Ar</sub>-H), 1680 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz):  $\delta$  = AB-System ( $\delta_A$  = 3.02,  $\delta_B$  = 3.37, *J*<sub>AB</sub> = 5.6 Hz, 2H, 3-H), 7.30–7.60 (m, 3H, *m,p*-Aromaten-H), 7.90–8.15 (m, 2H; *o*-Aromaten-H).

**2,3-Epoxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon (5ab):** 300 mg (1.10 mmol) **4ab** werden in 5 ml absol. Acetonitril aufgenommen und mit 404 mg (2.66 mmol) Cäsiumfluorid 2.5 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird durch Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. verbleiben 177 mg (99%) **5ab** als analysenreine Substanz. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3065 cm<sup>-1</sup> (=CH), 2990, 2935 (CH), 1680 (C=O), 1595, 1575 (C=C<sub>Ar</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$  = 1.70 (s, 3H, 2-Me), 2.94 (s, 2H, 3-H), 7.40–7.60 (m, 3H, *m,p*-Aromaten-H), 7.95–8.15 (m, 2H, *o*-Aromaten-H).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (162.2) Ber. C 74.10 H 6.22 Gef. C 74.30 H 6.73

**2,3-Epoxy-1-phenyl-1-butanon (5ac):** 958 mg (4.65 mmol) rohes **4ac** werden mit 807 mg (5.00 mmol) Triethylamin-trishydrofluorid desilyliert (in 10 ml Et<sub>2</sub>O; 3 h bei Raumtemp.). Nach Zugabe von 10 ml H<sub>2</sub>O wird die wäßrige Phase einmal mit 5 ml Et<sub>2</sub>O ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 5 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, dann mit 40 ml 1 N NaOH 1.5 h gerührt. Nun werden wieder die Phasen getrennt, und die organische Phase wird durch Ausschütteln mit ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung neutralisiert. Nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 640 mg (89%) farblose Kristalle vom Schmp. 58–60 °C. Nach Feststoffdestillation bei 70–75 °C/0.001 Torr werden 610 mg (82%) **5ac** isoliert, Schmp. 61–62 °C (Lit.<sup>19</sup> 62.5–63.0 °C). – IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3000 cm<sup>-1</sup> (C–H), 1685 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$  = 1.53 (d, J<sub>4,3</sub> = 5.0 Hz, 3H, 4-H), 3.23 (dq, J<sub>3,4</sub> = 5.0 Hz, J<sub>3,2</sub> = 2.0 Hz, 1H, 3-H), 4.00 (d, J<sub>2,3</sub> = 2.0 Hz, 1H, 2-H), 7.38–7.67 (m, 3H, *m,p*-Aromaten-H), 7.95–8.17 (m, 2H, *o*-Aromaten-H). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt, daß nur (*E*)-**5ac** vorliegt. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22 MHz):  $\delta$  = 17.57 (q, C-4), 55.81 (d, C-3), 58.37 (d, C-2), 128.31, 128.82, 133.76 (jeweils d, Aromaten-C), 135.73 (s, Aromaten-C), 194.62 (s, C-1).

**2,3-Epoxy-2-methyl-1-phenyl-1-butanon (anti/syn-5ad):** a) 100 mg (0.35 mmol) **4ad** werden in 2 ml absol. Acetonitril gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß mit 61 mg (0.40 mmol) Cäsiumfluorid versetzt. Nach 5 h bei Raumtemp. zeigt die Reaktionskontrolle [DC, PE/Et<sub>2</sub>O (4:1)] vollständigen Umsatz an. Nach Filtration des Reaktionsgemisches durch Kieselgel bleiben 58 mg (100%) rohes *anti/syn*-**5ad** (*anti/syn* = 87:13)<sup>a)</sup>. Nach Radialchromatographie [1 mm, PE/Et<sub>2</sub>O (9:1)] werden 47 mg (82%) *anti*-**5ad** erhalten.

b) 100 mg (0.35 mmol) **4ad** und 41.0 mg (0.70 mmol) Kaliumfluorid werden in 2 ml absol. DMF 4 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionskontrolle durch DC zeigt vollständigen Umsatz an. Das Reaktionsgemisch wird in 5 ml Et<sub>2</sub>O aufgenommen und anschließend zweimal mit ges. wäßriger NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen verbleiben 51 mg (90%) *anti/syn*-**5ad** (enthält lt. <sup>1</sup>H-NMR ca. 5% DMF). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3080 cm<sup>-1</sup> (C=C<sub>Ar</sub>–H), 3000, 2980, 2940 (C–H), 1675 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$  = 1.40 [1.15]<sup>b)</sup> (d, J<sub>4,3</sub> = 6.0 Hz [6.0 Hz], 3H, 4-H), 1.57 (s, 3H, 2-Me), 3.13 (q, J<sub>3,4</sub> = 6.0 Hz, 1H, 3-H), 7.33–7.63 (m, 3H, *m,p*-Aromaten-H), 7.90–8.17 (m, *o*-Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22 MHz):  $\delta$  = 13.06 [13.94], 14.46 [15.07] (q, C-4, 2-Me), 56.56 [59.32] (d, C-3), 63.58 [64.26] (s, C-2), 128.06, 128.76, 132.84 [128.32, 128.91, 133.29] (d, Aromaten-C), 198.62 [197.03] (s, C-1).

**2,3-Epoxy-1-(2'-furyl)-2-methyl-1-propanon (5bb):** 240 mg (0.92 mmol) **4bb** werden wie bei **5ab** mit 336 mg (2.21 mmol) Cäsiumfluorid in 5 ml absol. Acetonitril in **5bb** übergeführt [3 h, Raumtemp., Ausb. 141 mg (100%)]. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3140 cm<sup>-1</sup> (=CH), 2960, 2900 (CH), 1670 (C=O), 1560 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$  = 1.64 (s, 3H, 2-Me), AB-System ( $\delta_A$  = 2.90,  $\delta_B$  = 3.07, J<sub>AB</sub> = 6.0 Hz, 2H, 3-H), 6.49 (m<sub>c</sub>, 1H, Furyl-H), 7.45–7.74 (m, 2H, Furyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22 MHz):  $\delta$  = 17.87 (q, 2-Me), 53.67 (t, C-3), 59.71 (s, C-2), 112.11 (d, C-4), 120.95 (d, C-3'), 147.89 (d, C-5'), 148.49 (s, C-2'), C-1 wird wegen zu geringer Intensität nicht beobachtet.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (152.2) Ber. C 63.15 H 5.30 Gef. C 62.95 H 5.58

(*2R*\*,*3S*\*)-2,3-Epoxy-1-(2'-furyl)-2-methyl-1-butanon [(*E*)-**5bd**]: 300 mg (1.09 mmol) **4bd** werden wie bei **5ab** mit 398 mg (2.62 mmol) Cäsiumfluorid in 5 ml absol. Acetonitril in **5bd** über-

geführt [3 h, Raumtemp., Ausb. 182 mg (100%)]; es fällt als analytischreines, blaßgelbes Öl an. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3140 cm<sup>-1</sup> (=CH), 3000, 2980, 2940 (CH), 1660 (C=O), 1560 (C=C<sub>Ar</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$  = 1.42 (d, J<sub>4,3</sub> = 5.4 Hz, 3H, 4-H), 1.60 (s, 3H, 2-Me), 3.23 (q, J<sub>3,4</sub> = 5.4 Hz, 1H, 3-H), 6.52 (m<sub>c</sub>, 1H, Furyl-H), 7.56–7.68 (m, 2H, Furyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22 MHz):  $\delta$  = 13.35 (q, 2-Me, C-4<sup>b)</sup>), 58.35 (d, C-3), 63.28 (s, C-2), 111.79 (d, C-4'), 120.62 (d, C-3'), 147.00 (d, C-5'), 148.72 (s, C-2'), 187.12 (s, C-1).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (166.2) Ber. C 65.05 H 6.07 Gef. C 64.83 H 6.25

Versuche zu Tab. 2

**6-Chlor-5-methyl-5-(trimethylsiloxy)-2-hexen-4-on (9ab):** 847 mg (5.00 mmol) **2a** werden nach AAV-A mit 5.00 mmol LDA metalliert und mit 463 mg (5.00 mmol) **3b** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung mit ges. NaCl-Lösung nach AVV-B verbleiben 1020 mg (87%) **9ab** als gelbes Öl. Die Kugelrohrdestillation bei 130–140 °C/5 Torr liefert 833 mg (71%) **9ab** als blaßgelbes Öl. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2965 cm<sup>-1</sup> (CH), 1695 (C=O), 1625 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.17 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, 5-Me), 1.95 (d<sup>o</sup>, J<sub>1,2</sub> = 5.6 Hz, 3H, 1-H), AB-System ( $\delta_A$  = 3.52,  $\delta_B$  = 3.74, J<sub>AB</sub> = 11.0 Hz, 2H, 6-H), 6.67 (d<sup>o</sup>, J<sub>3,2</sub> = 15.4 Hz, 1H, 3-H), 7.07 (dq, J<sub>2,3</sub> = 15.4 Hz, J<sub>2,1</sub> = 5.6 Hz, 1H, 2-H).

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ClO<sub>2</sub>Si (234.8) Ber. C 51.15 H 8.16  
Gef. C 51.12 H 8.38

(*5R*\*,*6S*\* und *5S*\*,*6S*\*)-(*E*)-6-Chlor-5-methyl-5-(trimethylsiloxy)-2-hepten-4-on (*anti/syn*-**9ad**): 339 mg (2.00 mmol) **2a** werden nach AAV-A mit 213 mg (2.00 mmol) **3d** in 10 ml absol. Et<sub>2</sub>O umgesetzt. Die Aufarbeitung gemäß AAV-E liefert 442 mg (89%) **9ad** als farblose Flüssigkeit (lt. <sup>1</sup>H-NMR *anti/syn*-**9ad** = 79:21, <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch über die Intensitäten folgender Signale bestimmt: C-1, C-2, C-3, C-6, C-7 und 5-Me). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2960 cm<sup>-1</sup> (CH), 1690 (C=O), 1620 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.18 [0.17] (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.41 (d, J<sub>7,6</sub> = 6.6 Hz, 3H, 7-H), 1.45 (s, 3H, 5-Me), 1.93 (dd, J<sub>1,2</sub> = 6.8 Hz, J<sub>1,3</sub> = 1.5 Hz, 3H, 1-H), 4.19 [4.17] (q, J<sub>6,7</sub> = 6.6 Hz [6.7 Hz], 1H, 6-H), 6.74 [6.68] (dq, J<sub>3,2</sub> = 15.4 Hz, J<sub>3,1</sub> = 1.5 Hz [1.6 Hz], 1H, 3-H), 7.01 [7.01] (dq, J<sub>2,3</sub> = 15.4 Hz, J<sub>2,1</sub> = 6.8 Hz [6.9 Hz], 1H, 2-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22 MHz):  $\delta$  = 2.12 (q, SiMe<sub>3</sub>), 18.39 [17.48] (q, C-1), 19.39 [19.20], 21.63 [21.18] (q, 5-Me, C-7), 62.44 [62.57] (d, C-6), 83.57 (s, C-5), 125.39 [125.86] (d, C-3), 144.59 [144.20] (d, C-2), 200.75 (s, C-4).

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ClO<sub>2</sub>Si (258.7) Ber. C 53.12 H 8.50  
Gef. C 53.23 H 8.45

**1-Chlor-2,5-dimethyl-2-(trimethylsiloxy)-4-hexen-3-on (9bb):** 1.82 g (10.0 mmol) **2b** werden mit 10.0 mmol LDA metalliert und mit 1.02 g (11.0 mmol) **3b** analog AAV-A umgesetzt. Die Aufarbeitung nach AAV-E liefert 2.65 g (>100%) **9bb** als gelbes Öl (lt. <sup>1</sup>H-NMR stark verunreinigt). Nach Radialchromatographie [4 mm, PE/Et<sub>2</sub>O (15:1)] werden 1.08 g (43%) **9bb** erhalten. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2960 cm<sup>-1</sup>, 2910 (CH), 1675 (C=O), 1615 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$  = 0.14 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, 2-Me), 1.94, 2.14 (br. s, 6H, 6-H, 5-Me), AB-System ( $\delta_A$  = 3.47,  $\delta_B$  = 3.74, J<sub>AB</sub> = 11.1 Hz, 2H, 1-H), 6.57 (m<sub>c</sub>, 1H, 4-H).

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ClO<sub>2</sub>Si (248.8) Ber. C 53.10 H 8.51  
Gef. C 53.44 H 8.73

(*5R*\*,*6S*\* und *5S*\*,*6S*\*)-(*E*)-6-Chlor-3,5-dimethyl-5-(trimethylsiloxy)-2-hepten-4-on (*anti/syn*-**9cd**): 917 mg (5.00 mmol) **2c** werden nach AAV-A mit 533 mg (5.00 mmol) **3d** in 25 ml absol. Et<sub>2</sub>O umgesetzt und nach AAV-E aufgearbeitet (Rohausbeute: 1090 mg,

<sup>a)</sup> Die Bestimmung des *anti/syn*-Isomerenverhältnisses erfolgte über die Integration der 4-H-Signale bei  $\delta(\textit{anti})$  = 1.40 und  $\delta(\textit{syn})$  = 1.15.

<sup>b)</sup> Die Resonanzen für 2-Me und C-4 fallen zusammen.

<sup>c)</sup> Zwischen 1-H und 3-H wird keine Kopplung beobachtet.

84%). Nach Radialchromatographie [4 mm, PE/Et<sub>2</sub>O (15:1)] verbleiben 650 mg (50%) **9cd** als *anti/syn*-Isomerenmischung (lt. <sup>1</sup>H-NMR *anti/syn*-**9cd** = 85:15). — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2960 cm<sup>-1</sup> (CH), 1670 (C=O), 1630 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 0.12 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.46 [1.44] (s, 3H, 5-Me), 1.47 [1.31] (d,  $J_{7,6}$  = 6.8 Hz [7.0 Hz], 3H, 7-H), 1.80 (br. s, 3H, 3-Me), 1.84 (d,  $J_{1,2}$  = 6.0 Hz, 3H, 1-H), 4.38 [4.45] (q,  $J_{6,7}$  = 6.8 Hz [7.0 Hz], 1H, 6-H), 7.04 [7.15] (q,  $J_{2,1}$  = 6.0 Hz [7.0 Hz], 1H, 2-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22 MHz):  $\delta$  = 1.90 (q, SiMe<sub>3</sub>), 12.87 [12.69], 14.35 (q, C-1, 3-Me), 19.24 [19.66], 21.06 [21.78] (q, 5-Me, C-7), 63.59 [64.02] (d, C-6), 84.98 [85.77] (s, C-5), 135.73 (s, C-3), 136.55 [138.55] (d, C-2), 203.00 (s, C-4).

C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>ClO<sub>2</sub>Si (262.7) Ber. C 54.86 H 8.82  
Gef. C 54.83 H 9.08

*5,6-Epoxy-5-methyl-2-hexen-4-on (10ab)*: 300 mg (1.28 mmol) **9ab** werden mit 228 mg (1.50 mmol) Cäsiumfluorid in 5 ml absol. Acetonitril in **10ab** übergeführt [3 h, Raumtemp., Ausb. 160 mg (99%) nach Filtration durch Kieselgel]. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3060 cm<sup>-1</sup> (=CH), 2980, 2940 (CH), 1690 (C=O), 1630 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz):  $\delta$  = 1.48 (s, 3H, 5-Me), 1.88 (dd,  $J_{1,2}$  = 6.6 Hz,  $J_{1,3}$  ≈ 1.4 Hz, 3H, 1-H), AB-System ( $\delta_A$  = 2.83,  $\delta_B$  = 2.98,  $J_{AB}$  = 5.2 Hz, 2H, 6-H), 6.25 (dq,  $J_{3,2}$  = 15.4 Hz,  $J_{3,1}$  ≈ 1.4 Hz, 1H, 3-H), 7.05 (dd,  $J_{2,3}$  = 15.4 Hz,  $J_{2,1}$  = 6.6 Hz, 1H, 2-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22 MHz):  $\delta$  = 16.37, 18.22 (q, 5-Me, C-1), 51.59 (t, C-6), 58.93 (s, C-5), 123.12 (d, C-3), 145.28 (d, C-2), 197.16 (s, C-4).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (126.2) Ber. C 66.63 H 7.99 Gef. C 66.69 H 7.66

(*5R*\*,*6S*\* und *5S*\*,*6S*\*)-(*E*)-*5,6-Epoxy-5-methyl-2-hepten-4-on (E/Z-10ad)*: 300 mg (1.21 mmol) **9ad** werden mit 228 mg (1.50 mmol) Cäsiumfluorid in 5 ml absol. Acetonitril in **10ad** übergeführt [4 h, Raumtemp., Ausb. 168 mg (99%) nach Filtration über Kieselgel; lt. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) als Diastereomerenmischung *E/Z-10ad* = 80:20]. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3010 cm<sup>-1</sup> (=CH), 2980, 2940 (CH), 1685 (C=O), 1625 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$  = 1.35 [1.20] (d,  $J_{6,7}$  = 6.0 Hz, 3H, 7-H), 1.43 [1.48] (s, 3H, 5-Me), 1.88 (dd,  $J_{1,3}$  = 1.5 Hz,  $J_{1,2}$  = 7.0 Hz, 3H, 1-H), 3.13 (q,  $J_{6,7}$  = 6.0 Hz, 1H, 6-H), 6.38 [6.48] (dq,  $J_{3,2}$  = 15.3 Hz,  $J_{3,1}$  = 1.5 Hz, 1H, 3-H), 7.08 (dq,  $J_{2,3}$  = 15.3 Hz,  $J_{2,1}$  = 7.0 Hz, 1H, 2-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22 MHz):  $\delta$  = 12.38, 13.68 (q, C-7, 5-Me), 18.42 (q, C-1), 56.46 (d, C-6), 63.06 (s, C-5), 123.58 (d, C-3), 145.31 (d, C-2), 198.49 (s, C-4).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (140.2) Elementaranalyse ergibt streuende Werte.

*1,2-Epoxy-2,5-dimethyl-4-hexen-3-on (10bb)*: 300 mg (1.21 mmol) **9bb** werden mit 228 mg (1.50 mmol) Cäsiumfluorid in 5 ml absol. Acetonitril in **10bb** übergeführt [4 h, Raumtemp., Ausb. 170 mg (100%) nach Filtration durch Kieselgel]. Die anschließende Radialchromatographie [2 mm, PE/Et<sub>2</sub>O (16:1)] ergibt 140 mg (82%) **10bb**. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3055 cm<sup>-1</sup> (=CH), 2990, 2960, 2945, 2920 (CH), 1675 (C=O), 1615 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$  = 1.50 (s, 3H, 2-Me), 1.90, 2.17 (br. s, 6H, 6-H, 5-Me), AB-System ( $\delta_A$  = 2.82,  $\delta_B$  = 2.96,  $J_{AB}$  = 5.4 Hz, 2H, 1-H), 6.20 (m, 1H, 4-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22 MHz):  $\delta$  = 16.50 (q, 2-Me), 20.95 (q, C-6), 28.04 (q, 5-Me), 52.11 (t, C-1), 59.42 (s, C-2), 116.37 (d, C-4), 159.54 (s, C-5), 198.23 (s, C-3).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (140.2) Elementaranalyse ergibt streuende Werte.

(*5R*\*,*6S*\* und *5S*\*,*6S*\*)-(*E*)-*5,6-Epoxy-3,5-dimethyl-2-hepten-4-on (E/Z-10cd)*: 520 mg (1.98 mmol) **9cd** werden mit 601 mg (3.96 mmol) Cäsiumfluorid in 15 ml absol. Acetonitril in **10cd** übergeführt [4 h, Raumtemp., Ausb. 340 mg (>100%), nach Filtration durch Kieselgel]. Nach Radialchromatographie [2 mm, PE/Et<sub>2</sub>O (4:1)] isoliert man 262 mg (86%) **10cd** (lt. <sup>1</sup>H-NMR *E/Z* = 82:18). — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2960 cm<sup>-1</sup>, 2920 (CH), 1660 (C=O), 1635 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.30 [1.07] (d,  $J_{7,6}$  =

5.4 Hz, 3H, 7-H), 1.42 [1.47] (s, 3H, 5-Me), 1.70 (dq,  $J_{3,Me,3}$  = 1.4 Hz,  $J_{3,Me,1}$  ≈ 1.1 Hz, 3H, 3-Me), 1.82 (dq,  $J_{1,2}$  = 7.0 Hz,  $J_{1,3,Me}$  ≈ 1.1 Hz, 3H, 1-H), 2.96 [3.00] (q,  $J_{6,7}$  = 5.4 Hz, 1H, 6-H), 6.84 [6.89] (dq,  $J_{2,1}$  = 7.0 Hz,  $J_{2,3,Me}$  = 1.4 Hz, 1H, 2-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22 MHz):  $\delta$  = 10.87 [10.45], 13.17, 14.63, 15.51 [21.15] (q, C-1, 3-Me, 5-Me, C-7), 56.77 [59.31] (d, C-6), 63.29 [64.11] (s, C-5), 135.03 [136.13] (s, C-3), 140.57 [141.94] (d, C-2), 199.38 [198.23] (s, C-4).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 67.81 H 9.18

*Reaktion von 1a mit  $\omega$ -Bromacetophenon (13)*: 2.05 g (10.0 mmol) **1a** werden nach AAV-A mit LDA in 20 ml THF metalliert. Nach Zugabe von 1.99 g (10.0 mmol) frisch umkristallisiertem **13** in 3 ml THF wird innerhalb von 6 h auf 0°C aufgewärmt. Die gelbe Reaktionslösung wird nach AAV-B aufgearbeitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird ein rotes Öl isoliert, das größere Mengen eines weißen Niederschlags enthält. Dieser wird nach Verdünnen mit *n*-Pentan abfiltriert. Es werden 210 mg schwach gelbe, feine und schwerlösliche (Et<sub>2</sub>O, CHCl<sub>3</sub> und *n*-Pentan) Kristalle (Schmp. 125–126°C) isoliert, identisch mit Benzoylamid (Schmp. 132–133°C<sup>20</sup>). — IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3360 cm<sup>-1</sup>, 31.60 (N–H), 1655 (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 60 MHz):  $\delta$  = 7.15–7.53 (m, 3H, *m,p*-Aromaten-H), 7.53–8.10 (m, 2H, *o*-Aromaten-H).

Das aus dem Filtrat gewonnene rote Öl (2.41 g) liefert nach Kugelrohrdestillation (110–140°C/0.01 Torr) 900 mg einer farblosen Flüssigkeit, die lt. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz) aus 1-Phenyl-1-(trimethylsilyloxy)ethen (**17**), sowie aus dessen Hydrolyseprodukt Acetophenon (**18**) besteht. Das IR-Spektrum zeigt, daß außerdem Benzoylcyanid (**16**) enthalten ist. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3050 cm<sup>-1</sup> (C=C<sub>Ar</sub>–H), 2950 (C–H), 2190 (C≡N), 1715 (C=O), 1680 (Ar–C=O). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 60 MHz):  $\delta$  = 0.20 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub> in **17**), 2.47 (s, 3H, 2-H in **18**), 4.27 (br. s, 1H, 2-H<sub>a</sub> in **17**), 4.75 (br. s, 1H, 2-H<sub>b</sub> in **17**), 6.93–7.97 (m, Aromaten-H, zugehörig zu **16**, **17** und **18**).

*2-[2'-Chlor-1'-hydroxy-1'-methyl]-2-trimethylsilyloxy-3-pentennitril (11ab)*: 1.69 g (10.0 mmol) **2a** werden nach AAV-A mit 10.0 mmol LDA metalliert und mit 0.93 g (10.0 mmol) **3b** umgesetzt (2 h, –78°C). Die Aufarbeitung erfolgt gemäß AAV-C. Das Primäraddukt **11ab** wird als Diastereomerenmischung (50:50) als leicht verunreinigtes Rohprodukt [2.26 g (86%), gelbes Öl] isoliert. Eine Reinigung gelingt weder durch Destillation (1,4-*O,O'*-Silyl-Wanderung), noch Chromatographie (Desilylierung). Folgende charakteristische spektroskopische Daten von **11ab** wurden aus dem Rohprodukt ermittelt. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3480 cm<sup>-1</sup> (OH), 2965 (CH), 1665 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz):  $\delta$  = 0.27 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.40, 1.47 (s, 3H, 1'-Me), 1.87 (dq,  $J_{5,4}$  = 6.6 Hz,  $J_{5,3}$  ≈ 1.5 Hz, 3H, 5-H), 2.57 (br. s, 1H, OH), 3.27–4.10 (m, 2H, 2'-H), 5.37–5.77 (m, 1H, 3-H), 6.20 (dq,  $J_{4,3}$  = 15.6 Hz,  $J_{4,5}$  = 6.6 Hz, 1H, 4-H).

*Versuch zur direkten Umwandlung von 11ab in 10ab*: 1.31 g (5.00 mmol) **11ab** werden als Rohprodukt in 10 ml DMF mit 0.47 g (8.0 mmol) KF und 0.34 g (6.00 mmol) KOH 24 h bei Raumtemp. unter N<sub>2</sub> gerührt (DC-Kontrolle, PE/Et<sub>2</sub>O). Nach Zusatz von 10 ml Et<sub>2</sub>O und 10 ml NaHCO<sub>3</sub>-Lösung wird mit 5 × 10 ml H<sub>2</sub>O ausgeschüttelt und die organische Phase i. Vak. vom Solvens befreit; Rohausb. 0.60 g **12ab**: **10ab** > 95:5 (<sup>1</sup>H-NMR). Nach Kugelrohrdestillation bei 110°C/3 Torr fällt **12ab** in 47proz. Ausb. an.

*5,6-Epoxy-2,5-dimethyl-4-oxo-hexennitril (12ab)*: IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2990 cm<sup>-1</sup>, 2940, 2880 (CH), 2240 (C=N), 1770 (schwach, Verunreinigung?), 1710 (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.30 [1.27] (d,  $J_{2,Me,2}$  = 7.0 Hz [7.1 Hz], 3H, 2-Me), 1.48 [1.49] (br. s<sup>d</sup>),

<sup>d</sup>) Linienverbreiterung durch Kopplung mit 6-H.



3H, 5-Me), 2.48–3.12 (m, 5H, 2-H, 3-H, 6-H); Diastereomerenverhältnis 58:42 (2-Me). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): δ = 16.11 [16.18], 17.54 [17.46] (q, 2-Me, 5-Me), 20.21 [19.97] (d, C-2), 39.13 (t, C-3), 51.93 (t, C-6), 59.47 (s, C-5), 122.05 (s, C-1), 205.05 [204.96] (s, C-4).

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 25438-37-3 / **1b**: 40861-56-1 / **2a**: 87089-12-1 / **2b**: 60550-33-6 / **2c**: 74149-67-0 / **3a**: 532-27-4 / **3b**: 78-95-5 / **3c**: 683-50-1 / **3d**: 4091-39-8 / **4aa**: 121788-90-7 / **4ab**: 121788-91-8 / **4ab** (OH): 121788-92-9 / **4ac**: 121788-93-0 / **anti-4ad**: 121788-94-1 / **syn-4ad**: 121788-95-2 / **4bb**: 121788-96-3 / **4bd**: 121788-97-4 / **4bd** (OH): 121788-98-5 / **5aa**: 15045-02-0 / **5ab**: 49837-27-6 / **(E)-5ac**: 73172-59-5 / **(Z)-5ac**: 89708-76-9 / **(E)-5ad**: 68498-17-9 / **(Z)-5ad**: 68498-16-8 / **5bb**: 121788-99-6 / **(E)-5bd**: 121789-00-2 / **(Z)-5bd**: 121789-01-3 / **9ab**: 121789-02-4 / **anti-9ad**: 121789-03-5 / **syn-9ad**: 121789-04-6 / **9bb**: 121789-05-7 / **anti-9cd**: 121789-06-8 / **syn-9cd**: 121789-07-9 / **10ab**: 121789-08-0 / **(E)-10ad**: 121843-68-3 / **(Z)-10ad**: 121843-69-4 / **10bb**: 121789-09-1 / **(E)-10cd**: 121789-10-4 / **(Z)-10cd**: 121843-70-7 / **11ab**: 121789-11-5 / **12ab**: 121789-12-6 / **13**: 70-11-1 / **16**: 613-90-1 / **17**: 13735-81-4

<sup>1)</sup> XVII. Mitteilung: S. Hünig, C. Marschner, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2131.

<sup>2)</sup> C. Marschner, *Dissertation*, Universität Würzburg 1987.

<sup>3)</sup> S. Hünig, C. Marschner, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1329.

<sup>4)</sup> J. L. Pierre, *Ann. Chim. (Paris)* [14] **1** (1966) 159.

<sup>5)</sup> J. G. Smith, *Synthesis* **1984**, 629.

<sup>6)</sup> K. Fischer, S. Hünig, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 564.

<sup>7)</sup> W. Schwebberg, *Dissertation*, Universität Würzburg 1983.

<sup>8)</sup> K. Fischer, S. Hünig, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3344.

<sup>9)</sup> J. Saleau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [II] **1978**, 474.

<sup>10)</sup> G. Tishchenko, L. S. Stanishesvskij, *Vestsi. Akad. Navuk Belarus. SSR, Ser. Khim. Navuk* **1967**, 132 [*Chem. Abstr.* **68** (1968) 59224].

<sup>11)</sup> R. Curci, F. DiFuria, M. Meneghin, *Gazz. Chim. Ital.* **108** (1978) 123.

<sup>12)</sup> T. Mukaiyama, T. Haga, N. Iwasawa, *Chem. Lett.* **1982**, 1601.

<sup>13)</sup> M. Cherest, H. Felkin, N. Prudent, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2199.

<sup>14)</sup> N. T. Anh, *Top. Curr. Chem.* **88** (1980) 145.

<sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> C. A. Grob, P. W. Schiess, *Angew. Chem.* **79** (1967) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 1. — <sup>15b)</sup> C. A. Grob, *Angew. Chem.* **81** (1969) 543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 535.

<sup>16)</sup> K. Deuchert, U. Hertenstein, G. Wehner, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2045.

<sup>17)</sup> C. L. Stevens, E. Farkas, B. Gillis, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 2965.

<sup>18)</sup> J. L. Pierre, R. Guidotti, P. Arnaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 1439.

<sup>19)</sup> G. Tishchenko, L. S. Stanishesvskij, *Vestsi. Akad. Navuk Belarus. SSR, Ser. Khim. Navuk* **1967**, 132 [*Chem. Abstr.* **68** (1968) 59224].

<sup>20)</sup> *Handbook of Chemistry and Physics*, 59. Auflage, CRC Press, Boca Raton 1978.

[176/89]

Geminal Vinyl diazide, IX<sup>1)</sup>

## Oxazole aus 3,3-Diazido-2-cyanacrylsäure-methylester und Aminen

Rolf W. Saalfrank<sup>\*\*a</sup>, Erich Ackermann<sup>\*1)a</sup>, Michael Fischer<sup>a</sup>, Uwe Wirth<sup>\*\*1)a</sup> und Helmuth Zimmermann<sup>\*b</sup>Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg<sup>a</sup>,  
Henkestraße 42, D-8520 ErlangenMineralogisches Institut der Universität Bonn<sup>b</sup>,  
Poppelsdorfer Schloß, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 6. Juni 1989

**Key Words:** Acrylates, 3,3-diazido-2-cyano- / Azirines / Oxazoles**Geminal Vinyl Diazides, IX<sup>1)</sup>. – Oxazoles from Methyl 3,3-Diazido-2-cyanoacrylate and Amines**

Reaction of methyl 3,3-diazido-2-cyanoacrylate (**1**) with amines **2** at  $-25^{\circ}\text{C}$  yields methyl 3-azido-2-cyanoacrylates **3**, which on thermal or photochemical treatment give azirines **7** and/or oxazoles **10** (X-ray structure analysis of **10**), respectively. On the contrary, **1** reacts at  $20^{\circ}\text{C}$  with amines **13** to form methyl

2-(cyanimino)glycinates **14**. Reaction of methyl 3-azido-2-cyanoacrylates **3** with triphenylphosphane leads to Staudinger adducts **15**, which are transformed by elimination of nitrogen into phosphane imides **16**.

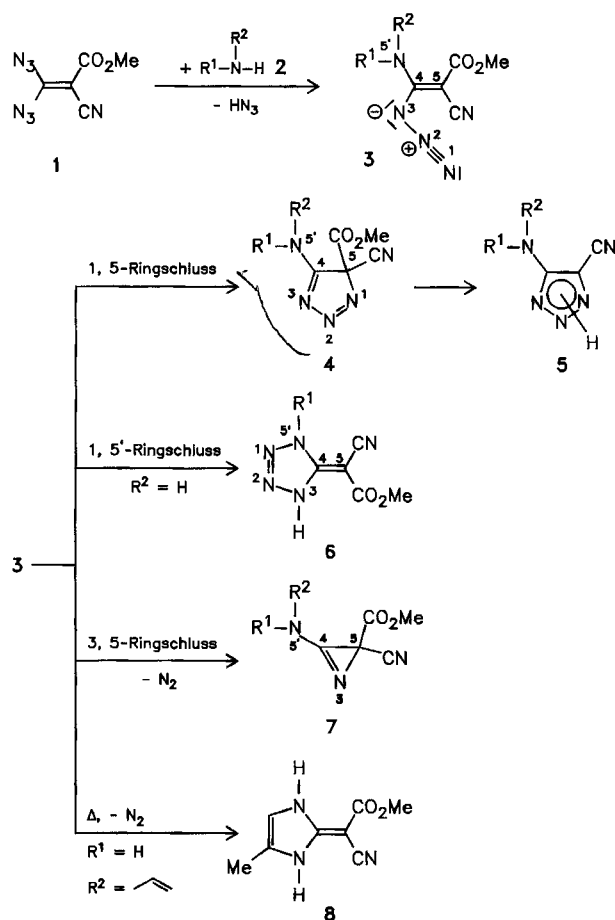
Unter *exakt* einzuhaltenden Reaktionsbedingungen bildet 3,3-Diazido-2-cyanacrylsäure-methylester (**1**) mit Aminen **2** 3-[Alkyl(dialkyl)amino]-3-azido-2-cyanacrylsäure-methylester **3**<sup>1-4)</sup>. Die Vinylazide **3** sind von sehr unterschiedlicher Stabilität. Charakteristisch für die in der 4-Position donor-substituierten Vinylazide **3** ist ihr variables Reaktionsverhalten.

Die Azide **3** können sowohl einen 1,5- als auch einen 1,5'-Ringschluß eingehen. Dadurch entstehen in Abhängigkeit vom Donorsubstituenten ( $\text{NR}^1\text{R}^2$ ) und den Reaktionsbedingungen über die 4*H*-1,2,3-Triazole **4** stabile 1,2,3-Triazole **5**<sup>1,3,4)</sup> bzw. (Dihydrotetrazolylden)cyanessigsäure-methylester **6**<sup>1,2,4,5)</sup>. Mit der 1,5-/1,5'-Cyclisierung der Azide **3** konkurriert die 3,5-Cyclisierung, die unter Eliminierung von Stickstoff zu 2*H*-Azirinen **7** führt<sup>6)</sup>. Bei thermischer Belastung (siedendes Toluol) spaltet (Allylamino)vinylazid **3** ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ) Stickstoff ab. Das dabei gebildete Nitren reagiert wahrscheinlich zunächst zu einem cyclischen Aziridin, das spontan zu (*E*)-2-(1,3-Dihydro-4-methyl-2*H*-imidazol-2-yliden)-2-cyanessigsäure-methylester (**8**) isomerisiert<sup>7)</sup>.

**1. Oxazole 10**

3,3-Diazido-2-cyanacrylsäure-methylester (**1**) reagiert in Dichlormethan bzw. Ether in der Kälte ( $-20$  bzw.  $-30^{\circ}\text{C}$ ) mit primären und sekundären Aminen **2a–o** glatt zu kristallinen 3-[Alkyl(dialkyl)amino]-3-azido-2-cyanacrylsäure-

methylestern **3a–o**. Die IR-Spektren der Vinylazide **3a–o** weisen für die CN- bzw.  $\text{N}_3$ -Gruppen alle im Bereich von  $2130\text{--}2205\text{ cm}^{-1}$  zwei charakteristische Banden auf.



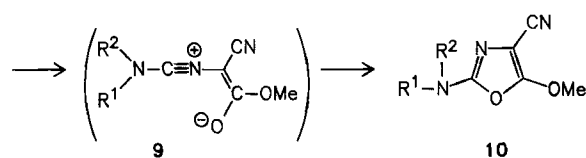
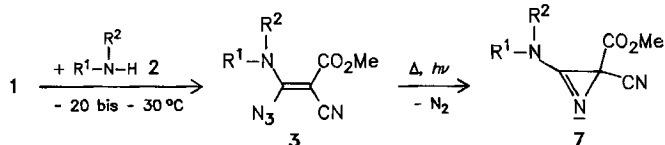
<sup>1)</sup> Teil der Dissertation von E. Ackermann, 1981. Die Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Neue Adresse: Hoechst AG, Marketing, Pigmente, D-6230 Frankfurt 80.

<sup>\*\*1)</sup> Neue Adresse: Hoechst AG, Zentralforschung II, Verfahrenstechnik, D-6230 Frankfurt 80.

Thermolyse der Vinylazide **3e, f, o** in siedendem Chloroform führt zu stabilen Azirinen **7e, f, o**<sup>3)</sup>. Unter schärferen Bedingungen erhält man auf diesem Wege aus **3o** das Oxazol **10o**. Bei der thermischen Belastung der Vinylazide **3g–n** entziehen sich die korrespondierenden Azirine **7g–n** der Isolierung, und man erhält die isomeren Oxazole **10g–n**. Die Azide **3a–d** zersetzen sich beim Erwärmen in bisher nicht charakterisierte Substanzgemische.

Die Oxazole **10j, l** sind außerdem durch Bestrahlung (Original Hanau, Hochdruckstrahler TQ 150, 0°C, 20 bzw. 60 min, Dichlormethan) aus den entsprechenden Vinylaziden **3j, l** zugänglich.

Die Bildung von Azirinen **7** aus Vinylaziden **3** durch 3,5-Ringschluß setzt voraus, daß die Azide **3** als (*E*)-Isomere vorliegen [die korrespondierenden (*Z*)-Isomere cyclisieren unter synchroner Stickstoff-Eliminierung zu Isoxazolen]<sup>6a)</sup>. Im Falle von 3-Anilino-3-azido-2-cyanacrylsäure-methylester (**3l**) favorisieren die <sup>15</sup>N-NMR-Daten (s. Exp. Teil; Wasserstoffbrückenbindung zwischen NH-Proton und Ester-carbonylsauerstoff) (*E*)-Konfiguration<sup>2a,7a)</sup>. Die Azirin/Oxazol-Isomerisierung **7** → **10** erfolgt über Nitrilylide **9**<sup>7)</sup>.



2, 3	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	H	H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub>
b	H	HC≡C-CH <sub>2</sub>
c	H	2-(3-Indolyl)ethyl
d	H	HO[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>

2, 3, 7	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
e <sup>3)</sup>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	
f <sup>3)</sup>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>	

2, 3, 10	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
g	H	Cyclopropyl
h	H	Cyclopentyl
i	H	exo-Norbornyl
j <sup>3)</sup>	H	2-Adamantyl
k	H	(H <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>
l <sup>2)</sup>	H	Phenyl
m	H	2-Furfuryl
n	H	Benzyl

2, 3, 7, 10	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
o <sup>3)</sup>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	

### Kristall- und Molekülstruktur von **10l**

Aufgrund von <sup>13</sup>C-NMR-Daten (Messung der Einbindungs-<sup>13</sup>C, <sup>13</sup>C-Kopplungskonstanten, s. Exp. Teil) handelt es sich bei 5-Methoxy-2-pyrrolidino-4-oxazolcarbonitril (**10o**) um ein Oxazol. Dieser Befund steht in Einklang mit einer röntgenographischen Strukturanalyse, die exemplarisch für

2-Anilino-5-methoxy-4-oxazolcarbonitril (**10l**) durchgeführt wurde. Einzelheiten der Strukturbestimmung sind Tab. 1–3 sowie Abb. 1 zu entnehmen<sup>8)</sup>.

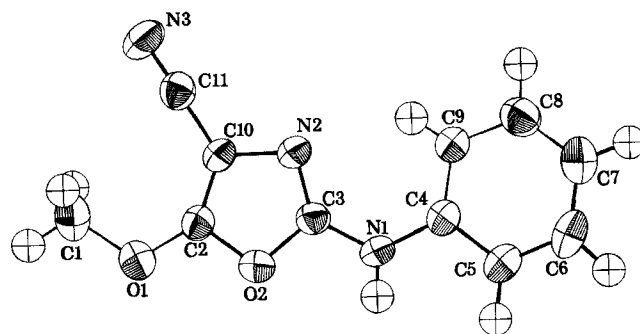
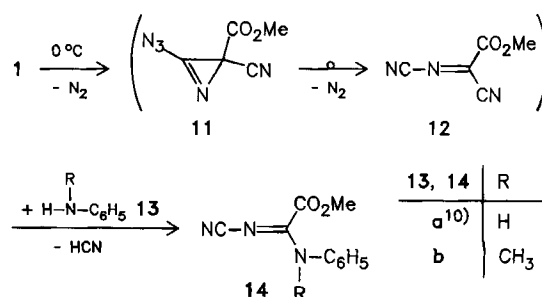


Abb. 1. Molekülstruktur (ORTEP-Darstellung) von **10l** mit der Benennung der Atome

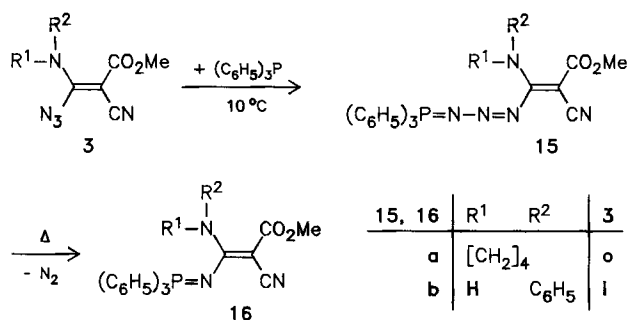
### 2. 2-(Cyanimino)glycin-methylester **14**

Völlig anders reagiert 3,3-Diazo-2-cyanacrylsäure-methylester (**1**) bei 20°C in Dichlormethan, der mit den aromatischen Aminen **13** (**13a** = **2l**) *N*-substituierte 2-(Cyanimino)glycin-methylester **14** liefert. Dabei entsteht aus **1** unter N<sub>2</sub>-Eliminierung wahrscheinlich zunächst das Azidoazirin **11**, das unter erneuter N<sub>2</sub>-Abspaltung und Umlagerung 2-Cyan-2-(cyanimino)essigsäure-methylester (**12**) liefert<sup>3,9,10)</sup>. Das intermediäre Auftreten von **12** ist durch eine Diels-Alder-Abfangreaktion mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien gesichert<sup>10)</sup>. **12** liefert schließlich durch Addition der Amine **13** unter Eliminierung von Blausäure die entsprechenden 2-(Cyanimino)glycin-methylester **14**. **14b** ist auch durch Umsetzung von **14a**<sup>11)</sup> mit Methyljodid zugänglich.



### 3. Triphenylphosphan-Addukte

Bei der Umsetzung der 3-Azido-2-cyanacrylsäure-methylester **3o, l** mit Triphenylphosphan bei 10°C in Toluol/Hexan entstehen primär 3-[3-(Triphenylphosphoranyliden)-1-triazenyl]acrylsäure-methylester (Staudinger-Addukte) **15**, von denen nur **15b** in Form gelber Kristalle isoliert werden kann. **15a** spaltet unter den angewandten Reaktionsbedingungen spontan Stickstoff ab und bildet das Phosphanimid **16a**. Imid **16b** erhält man aus **15b** durch Erhitzen in Toluol auf 110°C<sup>12)</sup>. Für die Stickstoff-Eliminierung aus den Staudinger-Addukten **15** und die Bildung der Phosphanimide **16** wird ein cyclischer, viergliedriger Übergangszustand als gesichert angesehen<sup>12a)</sup>.



Diese Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise durch Sachbeihilfen der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. U. W. bedankt sich für ein Graduierten-Stipendium. Herrn Prof. Dr. R. Carrié und Dr. D. Danion (Univ. Rennes, Frankreich) danken wir für anregende Diskussionen, Herrn Prof. Dr. H. Fritz, Ciba-Geigy (Basel), für ein <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Heizmikroskop (Monoskop VS, Fa. Bock, Frankfurt/Main). — Elementaranalysen: CHN-Mikroautomat der Fa. Heraeus. — IR-Spektren: Beckman IR-5 und Acculab 3. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Jeol C-60 HL bzw. JNM-GX-400 (TMS als interner Standard). — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: PFT-Technik, Jeol JNM-PS-100 bzw. JNM-GX-400 (TMS als interner Standard, 25.15 MHz bzw. 100.5 MHz). — Massenspektren: Varian-MAT CH-48, Direktinlaß, 70 eV.

Die Amine **2** wurden unmittelbar vor Gebrauch destilliert, die Lösungsmittel getrocknet.

### A) Vinylazide **3**

*Allgemeine Arbeitsweise:* Zu einer Lösung von 1.00 g (5.18 mmol) 3,3-Diazido-2-cyanacrylsäure-methylester (**1**) in 80 ml Dichlormethan (Stickstoffschutz, -20°C) tropft man innerhalb 1 h eine Lösung von 5.18 mmol Amin **2** in 40 ml Dichlormethan. Man rührt 16 h bei -20°C, filtriert, engt die Lösung ein und fällt gelbliche Kristalle mit Ether, die auf einer Fritte abgesaugt werden.

**Warnung:** Die synthetisierten Vinylazide zersetzen sich bei Erwärmung sehr leicht unter lebhafter Flammerscheinung und müssen daher mit größter Sorgfalt gehandhabt werden.

**3-Azido-2-cyan-3-[(2-methylallyl)amino]acrylsäure-methylester (3a):** Ausb. 0.82 g (72%), grünliches Öl. — IR (100%):  $\tilde{\nu}$  = 2205 (CN), 2140 (N<sub>3</sub>), 1660 cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.78 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 3.93 (d, 2H, NCH<sub>2</sub>); 4.91 (m<sub>2</sub>, 2H, =CH<sub>2</sub>); 9.61 (s, br., 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 20.11 (CH<sub>3</sub>); 48.20 (NCH<sub>2</sub>); 51.81 (OCH<sub>3</sub>); 64.49 (=C); 112.12 (=CH<sub>2</sub>); 115.93 (CN); 139.79 (=CCH<sub>3</sub>); 160.35 (=C); 168.69 (C=O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 221 (M<sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (221.2) Ber. C 48.86 H 5.01 N 31.66  
Gef. C 48.98 H 5.22 N 31.24

**3-Azido-2-cyan-3-(propargylamino)acrylsäure-methylester (3b):** 10.36 mmol Propargylamin sind nötig. Ausb. 0.88 g (83%), Schmp. 48°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2205 (CN), 2165 (C≡C), 2145 (N<sub>3</sub>), 1660 cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.41 (t, 1H, =CH); 3.82 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 4.18 (q, 2H, NCH<sub>2</sub>); 9.58 (s, br., 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 32.16 (CH<sub>2</sub>); 51.85 (OCH<sub>3</sub>); 65.56 (=C); 73.05 (≡CH); 77.15 (≡CCH<sub>2</sub>); 114.84 (CN); 159.98 (=C); 168.26 (C=O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 205 (M<sup>+</sup>).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (205.2) Ber. C 46.83 H 3.44 N 34.13  
Gef. C 46.61 H 3.21 N 33.92

**3-Azido-2-cyan-3-[[2-(3-indolyl)ethyl]amino]acrylsäure-methylester (3c):** Ausb. 0.93 g (58%), Schmp. 48°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2200 (CN), 2140 (N<sub>3</sub>), 1660 cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.00 (t, 2H, CH<sub>2</sub>); 3.62 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>); 3.73 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 6.93–7.73 (m<sub>2</sub>, 5H, Ar-H); 8.27 (s, br., 1H, Ar-NH); 9.47 (s, br., 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.69 (CH<sub>2</sub>); 43.44 (NCH<sub>2</sub>); 51.69 (OCH<sub>3</sub>); 64.07 (=C); 115.79 (CN); 111.03, 111.36, 118.07, 119.40, 122.13, 122.49, 126.65, 136.33 (Ar-C); 160.29 (=C); 168.60 (C=O). — Aufgrund der hohen thermischen Instabilität konnten keine brauchbare Elementaranalyse und kein Massenspektrum angefertigt werden.

**3-Azido-2-cyan-3-[(3-hydroxypropyl)amino]acrylsäure-methylester (3d):** Ausb. 0.77 g (66%), Schmp. 50°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2200 (CN), 2140 (N<sub>3</sub>), 1655 cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.84 (m<sub>2</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.00 (s, br., 1H, OH); 3.54 (m<sub>2</sub>, 2H, NCH<sub>2</sub>); 3.76 (t, 2H, CH<sub>2</sub>O); 3.77 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 9.60 (s, br., 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 31.52 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 40.54 (NCH<sub>2</sub>); 51.70 (OCH<sub>3</sub>); 59.62 (CH<sub>2</sub>O); 63.96 (=C); 115.81 (CN); 160.23 (=C); 168.67 (C=O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 225 (M<sup>+</sup>).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (225.2) Ber. C 42.67 H 4.92 N 31.10  
Gef. C 42.38 H 4.95 N 30.92

**3-Azido-2-cyan-3-(cyclopropylamino)acrylsäure-methylester (3g):** Ausb. 0.83 g (78%), Schmp. 74°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2205 (CN), 2145 (N<sub>3</sub>), 1665 cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.83 (m<sub>2</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>); 2.83 (m<sub>2</sub>, 1H, CH); 3.78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 9.50 (s, br., 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.80 (CH<sub>2</sub>); 25.00 (CH); 51.78 (OCH<sub>3</sub>); 64.89 (=C); 115.40 (CN); 162.04 (=C); 168.63 (C=O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 207 (M<sup>+</sup>).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (207.2) Ber. C 46.38 H 4.38 N 33.80  
Gef. C 46.36 H 4.49 N 33.41

**3-Azido-2-cyan-3-(cyclopentylamino)acrylsäure-methylester (3h):** Ausb. 0.86 g (71%), grünliches Öl. — IR (100%):  $\tilde{\nu}$  = 2203 (CN), 2140 (N<sub>3</sub>), 1662 cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.67 (m<sub>2</sub>, 8H, CH<sub>2</sub>); 3.75 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 4.08 (m<sub>2</sub>, 1H, CH); 9.46 (s, br., 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 23.24 und 33.22 (CH<sub>2</sub>); 51.45 (OCH<sub>3</sub>); 54.57 (CH); 63.52 (=C); 115.45 (CN); 159.16 (=C); 168.69 (C=O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 235 (M<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (235.2) Ber. C 51.06 H 5.57 N 29.77  
Gef. C 50.99 H 5.66 N 29.41

**3-Azido-2-cyan-3-(exo-norbornylamino)acrylsäure-methylester (3i):** Ausb. 1.12 g (83%), Schmp. 66°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2200 (CN), 2140 (N<sub>3</sub>), 1670 cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.33 (m<sub>2</sub>, 8H, CH<sub>2</sub>); 2.28 (m<sub>2</sub>, 2H, CH); 3.70 (m<sub>2</sub>, 1H, NCH); 3.78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 9.42 (s, br., 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.91, 27.73, 35.21, 35.48, 40.34, 42.79, 56.28 (Norbornyl-C); 51.40 (OCH<sub>3</sub>); 63.73 (=C); 115.33 (CN); 158.80 (=C); 168.44 (C=O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 261 (M<sup>+</sup>).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (261.3) Ber. C 55.16 H 5.79 N 26.80  
Gef. C 55.35 H 6.03 N 26.72

**3-Azido-2-cyan-3-[(2,2-dimethoxyethyl)amino]acrylsäure-methylester (3k):** Ausb. 0.88 g (66%), Schmp. 88°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2205 (CN), 2150 (N<sub>3</sub>), 1660 cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.44 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); 3.54 (2 zusammenfallende Dubletts, 2H, CH<sub>2</sub>); 3.79 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 4.45 (t, 1H, CH); 9.58 (t, br., 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 43.96 (CN); 51.97 (OCH<sub>3</sub>); 54.54 (OCH<sub>3</sub>); 64.40 (=C); 101.41 (CH); 115.72 (CN); 160.01 (=C); 168.48 (C=O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 255 (M<sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub> (255.2) Ber. C 42.35 H 5.13 N 27.44  
Gef. C 42.57 H 5.02 N 27.18

**3-Azido-2-cyan-3-(furfurylamino)acrylsäure-methylester (3m):** Ausb. 0.87 g (68%), Schmp. 50°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2200 (CN), 2140 (N<sub>3</sub>), 1670 cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.76 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 4.53 (d, 2H, CH<sub>2</sub>); 6.30 (s, 2H, =CH); 7.37 (s, 1H, OCH); 9.68 (s, br., 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 39.50 (CH<sub>2</sub>); 51.81 (OCH<sub>3</sub>); 65.00 (=C); 108.30, 110.42 (=CH); 115.18 (CN); 142.88, 148.67 (C—O); 160.02 (=C); 168.45 (C=O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 247 (M<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (247.2) Ber. C 48.59 H 3.67 N 28.33  
Gef. C 48.45 H 3.89 N 27.98

**3-Azido-3-(benzylamino)-2-cyanacrylsäure-methylester (3n):** Ausb. 1.04 g (78%), Schmp. 61°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2198 (CN), 2140 (N<sub>3</sub>), 1665 cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.73 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 4.52 (d, 2H, CH<sub>2</sub>); 7.33 (s, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 9.70 (s, br., 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 46.56 (CH<sub>2</sub>); 51.78 (OCH<sub>3</sub>); 64.64 (=C); 115.36 (CN); 127.07, 127.98, 128.87, 135.72 (Ar-C); 160.05 (=C); 168.60 (C=O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 257 (M<sup>+</sup>).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (257.2) Ber. C 56.03 H 4.31 N 27.22  
Gef. C 56.29 H 4.50 N 26.94

### B) Oxazole 10

**Allgemeine Arbeitsweise:** Eine Lösung von 1.00 g Vinylazid 3 in 50 ml absol. Toluol wird so lange zum Sieden erhitzt, bis die Stickstoff-Entwicklung beendet ist (20–40 min). Man entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. und kristallisiert den verbleibenden Rückstand um.

**2-(Cyclopropylamino)-5-methoxy-4-oxazolcarbonitril (10g):** Ausb. 0.65 g (75%), Schmp. 92°C (aus Diisopropylether). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2220 (CN), 1693, 1602 cm<sup>-1</sup> (Oxazol-Streckschw.). — <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.61 (m<sub>6</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>); 0.79 (m<sub>6</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.64 (m<sub>6</sub>, 1H, CH); 4.14 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 5.25 (s, br., 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.13 (CH<sub>2</sub>); 24.15 (CH); 60.12 (OCH<sub>3</sub>); 86.52 (C—CN); 113.51 (CN); 152.25 und 160.69 (C=N bzw. C—O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 179 (M<sup>+</sup>).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (179.2) Ber. C 53.63 H 5.06 N 23.45  
Gef. C 53.34 H 5.05 N 23.13

**2-(Cyclopentylamino)-5-methoxy-4-oxazolcarbonitril (10h):** Ausb. 0.64 g (73%), Schmp. 40°C (aus Chloroform/Petrolether). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2220 (CN), 1680, 1605 cm<sup>-1</sup> (Oxazol-Streckschw.). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.67 (m<sub>6</sub>, 8H, CH<sub>2</sub>); 3.93 (m<sub>6</sub>, 1H, CH); 4.13 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 5.54 (d, 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.68, 32.29 (CH<sub>2</sub>); 53.74 (CH); 59.32 (OCH<sub>3</sub>); 85.36 (C—CN); 112.97 (CN); 151.29 (C=N und C—O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 207 (M<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (207.2) Ber. C 57.96 H 6.32 N 20.28  
Gef. C 57.67 H 6.24 N 20.07

**5-Methoxy-(2-exo-norbornylamino)-4-oxazolcarbonitril (10i):** Ausb. 0.62 g (70%), Schmp. 103°C (aus Diethylether/Hexan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2220 (CN), 1690, 1603 cm<sup>-1</sup> (Oxazol-Streckschw.). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.33 (m<sub>6</sub>, 8H, CH<sub>2</sub>); 2.31 (m<sub>6</sub>, 2H, CH); 3.50 (m<sub>6</sub>, 1H, NCH); 4.13 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 5.36 (d, 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 26.06, 28.05, 35.15, 35.53, 40.13, 42.04, 56.04 (Norbornyl-C); 60.02 (OCH<sub>3</sub>); 86.11 (C—CN); 113.61 (CN); 151.58, 160.35 (C=N bzw. C—O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 233 (M<sup>+</sup>).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (233.3) Ber. C 61.79 H 6.48 N 18.01  
Gef. C 61.48 H 6.56 N 18.23

**2-(2-Adamantylamino)-5-methoxy-4-oxazolcarbonitril (10j):** Ausb. 0.57 g (63%), Schmp. 120°C (Dünnschichtchromatographie, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>/Dichlormethan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2224 (CN), 1690, 1600 cm<sup>-1</sup> (Oxazol-Streckschw.). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.55–2.33 (m<sub>6</sub>, 15H, Adamantyl-H); 4.13 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 4.53 (s,

1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 29.45, 36.09, 41.90 (9 Adamantyl-C); 52.39 (C—NH); 59.94 (OCH<sub>3</sub>); 86.09 (C—CN); 113.94 (CN); 128.32, 150.04 (C=N bzw. C—O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 273 (M<sup>+</sup>).

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (273.3) Ber. C 65.91 H 7.01 N 15.37  
Gef. C 65.78 H 6.82 N 15.22

**2-[2,2-Dimethoxyethylamino]-5-methoxy-4-oxazolcarbonitril (10k):** Ausb. 0.60 g (68%), Schmp. 31°C (aus Dichlormethan/Hexan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2220 (CN), 1680, 1603 cm<sup>-1</sup> (Oxazol-Streckschw.). — <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.38 (m<sub>6</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>); 3.42 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); 4.12 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 4.49 (t, 1H, CH); 4.94 (s, br., 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 43.97 (CH<sub>2</sub>); 54.43 (OCH<sub>3</sub>); 60.05 (OCH<sub>3</sub>); 86.35 (C—CN); 102.03 (CH); 113.51 (CN); 151.56, 160.44 (C=N bzw. C—O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 227 (M<sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (227.2) Ber. C 47.57 H 5.77 N 18.49  
Gef. C 47.33 H 5.63 N 18.59

**2-Anilino-5-methoxy-4-oxazolcarbonitril (10l):** Ausb. 0.68 g (77%), Schmp. 139°C (aus Ethanol). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2242 (CN), 1680, 1600 cm<sup>-1</sup> (Oxazol-Streckschw.). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = 4.13 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 7.35 (m<sub>6</sub>, 5H, Ar-H); 9.13 (s, br., 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = 60.25 (OCH<sub>3</sub>); 86.03 (C—CN); 113.51 (CN); 116.97, 122.16, 129.07, 138.82 (Ar-C); 147.95, 160.47 (C=N bzw. C—O). — <sup>15</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 84.4 (NH); 191.4 (=N); 263.5 (CN). — MS (70 eV):  $m/z$  = 215 (M<sup>+</sup>).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (215.2) Ber. C 61.40 H 4.22 N 19.53  
Gef. C 61.62 H 4.42 N 19.31

**2-(2-Furfurylamino)-5-methoxy-4-oxazolcarbonitril (10m):** Ausb. 0.72 g (81%), Schmp. 67°C (aus Dichlormethan/Hexan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2220 (CN), 1680, 1605 cm<sup>-1</sup> (Oxazol-Streckschw.). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.13 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 4.38 (d, 2H, CH<sub>2</sub>); 5.15 (s, br., 1H, NH); 6.28 (s, 2H, =CH); 7.33 (s, 1H, OCH). — <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 39.52 (CH<sub>2</sub>); 60.08 (OCH<sub>3</sub>); 86.43 (C—CN); 107.97, 110.41 (2 Furan-C); 113.49 (CN); 142.44, 150.50 (2 Furan-C); 151.27, 160.58 (C=N bzw. C—O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 219 (M<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (219.2) Ber. C 54.79 H 4.14 N 19.17  
Gef. C 55.04 H 4.31 N 19.27

**2-(Benzylamino)-5-methoxy-4-oxazolcarbonitril (10n):** Ausb. 0.70 g (79%), Schmp. 89°C (aus Diisopropylether). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2220 (CN), 1676, 1607 cm<sup>-1</sup> (Oxazol-Streckschw.). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.09 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 4.40 (d, 2H, CH<sub>2</sub>); 5.11 (s, br., 1H, NH); 7.33 (s, 5H, Ar-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 46.66 (CH<sub>2</sub>); 60.03 (OCH<sub>3</sub>); 86.23 (C—CN); 113.58 (CN); 127.56, 127.74, 128.68, 137.33 (Ar-C); 151.56, 160.41 (C=N bzw. C—O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 229 (M<sup>+</sup>).

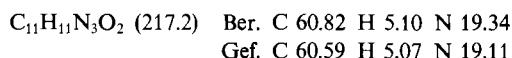
C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (229.2) Ber. C 62.87 H 4.84 N 18.33  
Gef. C 63.00 H 4.94 N 18.28

**5-Methoxy-2-pyrrolidino-4-oxazolcarbonitril (10o):** Ausb. 0.59 g (68%), Schmp. 62°C (aus Dichlormethan/Petrolether). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2220 (CN), 1690, 1610 cm<sup>-1</sup> (Oxazol-Streckschw.). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.93 (m<sub>6</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>); 3.40 (m<sub>6</sub>, 4H, NCH<sub>2</sub>); 4.12 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.24 (CH<sub>2</sub>); 46.87 (NCH<sub>2</sub>); 59.91 (OCH<sub>3</sub>); 86.73 (C—CN); 113.63 (CN); 151.25 und 160.35 (C=N bzw. C—O) [Oxazol, da nur eine Kopplung zwischen Ring-C-Atomen: <sup>1</sup>J<sub>CC</sub> = 101.2 Hz]. — MS (70 eV):  $m/z$  = 193 (M<sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (193.2) Ber. C 55.90 H 5.74 N 21.75  
Gef. C 56.11 H 5.73 N 21.95

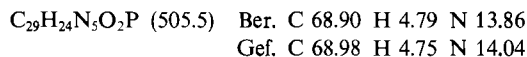
**C) 2-(Cyanimino)-N-methyl-N-phenylglycin-methylester (14b):** 1.00 g (5.18 mmol) 3,3-Diazo-2-cyanacrylsäure-methylester (1),

gelöst in 80 ml Dichlormethan, werden bei  $-25^{\circ}\text{C}$  mit 1.11 g (10.36 mmol) *N*-Methylanilin versetzt. Die Kühlung wird entfernt und der Ansatz noch 16 h bei  $20^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. isoliert man ein Kristallpulver, das aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert wird. Ausb. 0.85 g (76%), Schmp.  $128^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2190$  (CN), 1740 (C=O), 1600  $\text{cm}^{-1}$  (C=N). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.45$  (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ); 3.67 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7.40 ( $m$ , 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 39.13$  ( $\text{NCH}_3$ ); 53.18 ( $\text{OCH}_3$ ); 114.70 (CN); 125.66, 129.11, 129.74, 141.21 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 159.90, 163.36 (C=N bzw. C=O). — MS (70 eV):  $m/z = 217$  ( $\text{M}^+$ ).

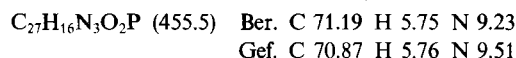


#### D) Triphenylphosphan-Addukte

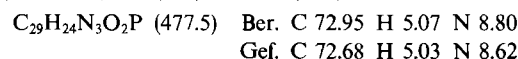
3-Anilino-2-cyan-3-[3-(triphenylphosphoranyliden)-1-triazenyl]acrylsäure-methylester (**15b**): 0.50 g (2.06 mmol) 3-Anilino-3-azido-2-cyanacrylsäure-methylester (**3i**) werden in 38 ml Toluol/12 ml Hexan bei  $10^{\circ}\text{C}$  gelöst. Nach Zugabe von 0.54 g (2.06 mmol) Triphenylphosphan rührt man 15 min, saugt die ausgefallenen, gelben Kristalle ab und wäscht mit Ether. Ausb. 0.70 g (68%), Schmp.  $104^{\circ}\text{C}$  (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2200$  (CN), 1655  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.73$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7.10 (s, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Anilino); 7.57 ( $m$ , 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 11.40 (s, br., 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 51.35$  ( $\text{OCH}_3$ ); 63.79 (=C); 119.17 (CN); 123.30–137.58 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 169.09, 170.12 (=C bzw. C=O). — MS (FD):  $m/z = 505$  ( $\text{M}^+$ ).



2-Cyan-3-pyrrolidino-3-(triphenylphosphoranylidenamino)acrylsäure-methylester (**16a**): 0.50 g (2.26 mmol) 3-Azido-2-cyan-3-pyrrolidinoacrylsäure-methylester (**3o**) werden in 38 ml Toluol/12 ml Hexan bei  $10^{\circ}\text{C}$  gelöst. Nach Zugabe von 0.59 g (2.26 mmol) Triphenylphosphan rührt man 15 min, saugt die ausgefallenen, farblosen Kristalle ab und wäscht mit Ether. Ausb. 0.64 g (62%), Schmp.  $220^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2170$  (CN), 1650  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.91$  ( $m$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ); 3.08 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.72 ( $m$ , 4H,  $\text{NCH}_2$ ); 7.53 ( $m$ , 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.10$  ( $\text{CH}_2$ ); 49.51 ( $\text{NCH}_2$ ); 49.77 ( $\text{OCH}_3$ ); 58.09 (=C); 123.52 (CN); 127.68–132.86 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 164.08 (d, =C,  $^2J_{\text{PC}} = 6.1$  Hz); 168.21 (C=O). — MS (70 eV):  $m/z = 455$  ( $\text{M}^+$ ).



3-Anilino-2-cyan-3-(triphenylphosphoranylidenamino)acrylsäure-methylester (**16b**): Eine Lösung von 0.30 g (0.60 mmol) **15b** in absol. Toluol wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvak. entfernt und der verbleibende Rückstand aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert. Ausb. 0.18 g (62%), Schmp.  $134^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2190$  (CN), 1640  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.67$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7.24 ( $m$ , 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Anilino); 7.51 ( $m$ , 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 11.30 (d, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 50.94$  ( $\text{OCH}_3$ ); 64.87 (=C); 122.42 (CN); 124.84–138.73 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 163.6 (d, =C,  $^2J_{\text{PC}} = 7.7$  Hz); 171.29 (C=O). — MS (70 eV):  $m/z = 477$  ( $\text{M}^+$ ).



**Kristallstrukturanalyse von 10i:** Von einem nadelförmigen, hexagonal-prismatischen, transparenten, farblosen Kristall ( $0.25 \times 0.25 \times 0.40$  mm) wurden die Gitterparameter und die Intensitäten von 13646 Reflexen bestimmt. Die Auswertung erfolgte mit dem Programmsystem CRYSTAN. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerung der Parameter wurde mit

der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommen und führte bei anisotroper Beschreibung zu den *R*-Werten. Die thermischen Parameter der Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert. Aus noch nicht geklärten Gründen ist die Diskrepanz zwischen dem internen Standard (0.025) und dem abschließenden *R*-Wert (0.0915) verhältnismäßig groß. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1, die Atomparameter in Tab. 2, Abstände und Winkel in Tab. 3 zusammengestellt. Abb. 1 zeigt das Molekül **10i** mit der Benennung der Atome.

Tab. 1. Kristallographische Daten von **10i**

Summenformel:  $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2$ , Molmasse: 252.1,  $a = 2845.6(4)$ ,  $c = 735.7(2)$  pm,  $V = 5189(1) \cdot 10^{-6}$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 18$ ,  $d(\text{ber.}) = 1.247$  g·cm<sup>-3</sup>. — Kristallsystem: rhomboedrisch, Raumgruppe:  $R\bar{3}$ . — Diffraktometer: Philips PW 1100. — Strahlung: MoK $\alpha$ . Monochromator: Graphit. — Meßmethode:  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan, Meßbereich  $[\theta]$ :  $5.3^{\circ} - 25^{\circ}$ . — Ausschnitt reziprokes Gitter:  $h = 0 - 33$ ,  $k = 2^{\circ} - 28$ ,  $l = 0 - 8$ . Anzahl gemessener Intensitäten: 13646, Anzahl unabhängiger Reflexe: 2036, Anzahl Reflexe mit  $F \geq 3\sigma(F)$ : 1951. — Linearer Absorptionskoeffizient:  $0.834$  cm<sup>-1</sup>. — Keine Absorptionskorrektur. —  $R = 0.0915$ ,  $R_w = 0.0702$ .

Tab. 2. Ortsparameter [ $\times 10^4$ ] und isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] von **10i** [ $U_{\text{eq}} = (1/6\pi^2) \cdot \sum_i \sum_j \beta_{ij}(a_i \cdot a_j)$ ]

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
O(1)	1907.2(9)	1105.4(8)	873(3)	62
O(2)	1565.1(8)	2596.3(8)	220(3)	48
N(1)	2267.9(9)	3377(1)	1339(4)	47
N(2)	1410.2(9)	3289.5(9)	508(3)	43
N(3)	2844(1)	2766(1)	932(4)	68
C(1)	1691(2)	1447(2)	1432(8)	66
C(2)	2420(1)	1369(1)	344(4)	44
C(3)	1752(2)	3128(1)	717(4)	42
C(4)	580(1)	4681(1)	1359(4)	43
C(5)	769(1)	4324(1)	926(5)	52
C(6)	1289(2)	4528(2)	295(5)	62
C(7)	1631(2)	5078(2)	102(5)	63
C(8)	4579(2)	6020(2)	517(5)	60
C(9)	919(1)	5232(1)	1144(5)	49
C(10)	2827(1)	1875(1)	185(4)	41
C(11)	2839(1)	2374(1)	596(4)	49
H(1)	1280(10)	1200(10)	1670(30)	40
H(2)	1700(10)	1670(10)	420(40)	70
H(3)	4820(10)	1690(10)	820(40)	70
H(4)	2460(10)	3167(9)	1260(30)	26
H(5)	530(10)	3920(10)	1040(30)	40
H(6)	4230(10)	2880(10)	9980(30)	40
H(7)	5210(9)	3190(10)	330(30)	13
H(8)	1680(10)	5830(10)	360(30)	23
H(9)	780(10)	5440(10)	1360(40)	20

Tab. 3. Bindungsabstände [pm] und -winkel  $[\circ]$  von **10i**

O(1) - C(2)	132.2(5)	C(4) - C(5)	140.4(4)
O(2) - C(3)	137.8(5)	C(7) - C(8)	136.7(5)
N(2) - C(3)	127.6(4)	C(11) - N(3)	113.8(4)
C(4) - C(9)	137.8(5)	O(2) - C(2)	135.3(5)
C(6) - C(7)	137.6(6)	N(1) - C(4)	140.3(5)
C(10) - C(11)	143.3(4)	C(2) - C(10)	132.8(5)
O(1) - C(1)	144.5(4)	C(5) - C(6)	137.2(5)
N(1) - C(3)	135.2(5)	C(8) - C(9)	138.2(4)
N(2) - C(10)	140.6(5)		
C(1) - O(1)	115.0(1)	C(3) - O(2)	103.96(7)
C(4) - N(1)	126.2(2)	C(10) - N(2)	102.92(6)
C(10) - C(2)	139.3(4)	O(2) - C(2)	112.6(1)
O(2) - C(2)	108.13(9)	N(1) - C(3)	132.4(2)
O(2) - C(3)	114.7(1)	O(2) - C(3)	112.9(1)
N(1) - C(4)	124.2(2)	C(5) - C(4)	119.6(2)
C(5) - C(4)	116.3(1)	C(4) - C(5)	119.5(2)
C(7) - C(6)	121.1(2)	C(6) - C(7)	118.8(2)
C(9) - C(8)	121.9(2)	C(8) - C(9)	119.2(2)
N(2) - C(10)	110.2(1)	C(11) - C(10)	129.2(2)
C(11) - C(10)	120.6(1)		

## CAS-Registry-Nummern

1: 82140-87-2 / 2a: 2878-14-0 / 2b: 2450-71-7 / 2c: 61-54-1 / 2d: 156-87-6 / 2g: 765-30-0 / 2h: 1003-03-8 / 2i: 7242-92-4 / 2k: 22483-09-6 / 2m: 617-89-0 / 2n: 100-46-9 / (E)-3a: 122761-16-4 / (E)-3b: 122761-17-5 / (E)-3c: 122761-18-6 / (E)-3d: 122761-19-7 / (E)-3e: 122761-37-9 / (E)-3f: 122761-3-0 / (E)-3g: 122761-20-0 / (E)-3h: 122761-21-1 / 3i: 122761-22-2 / (E)-3j: 122761-39-1 / (E)-3k: 122761-23-3 / (E)-3l: 111210-41-4 / (E)-3m: 122761-24-4 / (E)-3n: 122761-25-5 / (E)-3o: 122761-40-4 / 10g: 122761-26-6 / 10h: 122761-27-7 / (exo)-10i: 122761-28-8 / 10j: 122761-29-9 / 10k: 122761-30-2 / 10l: 102109-22-8 / 10m: 122761-31-3 / 10n: 122761-32-4 / 10o: 122761-33-5 / 13b: 100-61-8 / 14b: 122761-34-6 / (X,E)-15b: 122761-35-7 / (X,E)-16a: 122761-36-8 / (X,E)-16b: 122821-40-3 / Ph<sub>3</sub>P: 603-35-0

- <sup>1)</sup> VIII. Mitteilung: R. W. Saalfrank, U. Wirth, C.-J. Lurz, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 4356.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> R. W. Saalfrank, M. Fischer, U. Wirth, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1160. — <sup>2b)</sup> R. W. Saalfrank, U. Wirth, *Chem. Ber.* **122** (1989) 519. — <sup>2c)</sup> R. W. Saalfrank, U. Wirth, *Chem. Ber.* **122** (1989) 969.
- <sup>3)</sup> R. W. Saalfrank, E. Ackermann, M. Fischer, U. Wirth, *Chem. Ber.* **120** (1987) 2003.
- <sup>4)</sup> Die (unsystematische) Numerierung der Verbindungen **3**, **4**, **6** und **7** dient ausschließlich der mechanistischen Diskussion.
- <sup>5)</sup> Zum Bildungsmechanismus von **6** vgl. E. P. Ahern, K. J. Dignam, A. F. Hegarty, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 4302; A. F. Hegarty, E. P. Ahern, *ibid.* **46** (1981) 1342; A. F. Hegarty, K. Brady, M. Mullane, *ibid.* **45** (1980) 535; A. F. Hegarty, M. Mullane, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 913; R. T. Chakrasali, H. Ila, H. Junjappa, *Synthesis* **1988**, 453.
- <sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> G. L'abbé, *Angew. Chem.* **87** (1975) 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 775. — <sup>6b)</sup> R. Huisgen, *Angew. Chem.* **92** (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 947; H. Bock, R. Dammcl, *Angew. Chem.* **99** (1987) 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 505; H. Bock, R. Dammcl, *Z. Naturforsch., Teil*

- B*, **42** (1987) 301; H. Bock, R. Dammcl, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4427; H. Bock, R. Dammcl, L. Horner, *Chem. Ber.* **114** (1981) 220; H. Bock, R. Dammcl, S. Aygen, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7681; G. L'abbé, G. Mathys, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1778; L. A. Burke, G. Leroy, M. T. Nguyen, M. Sana, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3668; T. Yamabe, M. Kaminoyama, T. Miato, K. Hori, K. Isomura, H. Taniguchi, *Tetrahedron* **40** (1984) 2095; G. Smolinsky, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 3557; A. Hassner, N. H. Wiegand, H. E. Gottlieb, *ibid.* **51** (1986) 3176.
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> G. L'abbé, *J. Heterocycl. Chem.* **31** (1984) 627; J. Anderson, A. Hassner, *Synthesis* **1975**, 483. — <sup>7b)</sup> Vgl. auch I. J. Turchi in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Bd. 45, S. 1ff., J. Wiley, New York 1986. — <sup>7c)</sup> A. Hassner in *Azides and Nitrenes* (E. F. V. Scriven, Hrsg.), S. 80, Academic Press, New York 1984.
- <sup>8)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können bei den Autoren angefordert werden.
- <sup>9)</sup> Vgl. dazu: G. Smolinsky, C. H. Priebe, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 2411.
- <sup>10)</sup> R. Carrié, D. Danion, E. Ackermann, R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* **94** (1982) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 287; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 660.
- <sup>11)</sup> R. Carrié, D. Danion, E. Ackermann, R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* **94** (1982) 294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 288; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 668.
- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> Vgl. hierzu: J. E. Leffler, R. D. Temple, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5235; H. Bock, M. Schnöller, *Chem. Ber.* **102** (1969) 38; H. Bock, M. Schnöller, *Angew. Chem.* **80** (1968) 667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 636. — <sup>12b)</sup> H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **2** (1919) 635; J. E. Franz, C. Osuch, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 841; J. S. Thayer, R. West, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 406; L. Horner, A. Groß, *Liebigs Ann. Chem.* **591** (1955) 117; R. W. Saalfrank, E. Ackermann, M. Fischer, B. Weiß, R. Carrié, D. Danion, K. Peters, H. G. von Schnering, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **94** (1985) 475; H. Heydt, M. Regitz in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), *Organische Phosphorverbindungen II* (M. Regitz, Hrsg.), Bd. E2, S. 96, Thieme Verlag, Stuttgart – New York 1982; E. Böhm, K. Dehnicke, J. Beck, W. Hiller, J. Strähle, A. Maurer, D. Fenske, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 138.

[177/89]

# Versuche zur Erzeugung von 1,5- und 2,3-Didehydroquadracyclanen

Ulrich Heywang<sup>1)</sup> und Günter Szeimies\*

Institut für Organische Chemie der Universität München,  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 9. Juni 1989

**Key Word:** Didehydroquadracyclanes

## Experiments towards the Generation of 1,5- and 2,3-Didehydroquadracyclanes

Metalation of the (hydroxymethyl)quadracyclanes **7a–c** with *n*-butyllithium in ether is determined mostly by the chelating effect of the CH<sub>2</sub>O–Li group and only to a lesser extent by the magnitude of the <sup>13</sup>C–<sup>1</sup>H coupling constant of the position to be lithiated in the corresponding quadracycline derivative. Similar results were obtained for 3-quadracyclanol (**20a**).

Treatment of the bromide **26a**, prepared by lithiation of **7b**, with strong bases apparently generates the 1,2-didehydroquadracycline **34** and not the 1,5-didehydroquadracycline **35**. Attempts to convert the dihalide **9** into the 2,3-didehydroquadracycline **4** were unsuccessful.

Die Didehydroquadracycline **1–4** weisen eine stark pyramidalisierte oder verdrehte CC-Doppelbindung auf, deren energetische Destabilisierung diese Verbindungen, soweit sie auf der C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Energiehyperfläche überhaupt lokale Minima darstellen, bestenfalls als kurzlebige Zwischenstufen in Erscheinung treten läßt. Unsere früheren Arbeiten haben durch nucleophile Austauschprozesse an **5b** und durch Diels-Alder-Abfangreaktionen sichere Hinweise auf die Existenz von **1** als reaktives Zwischenprodukt geliefert<sup>2,3</sup>. Bei der Umsetzung von **5b** mit *n*-Butyllithium (BuLi) und nachfolgender Behandlung des Reaktionsprodukts mit Deuteriumoxid entstand neben **6a** als Hauptprodukt auch zu etwa 17% **6b**, dessen Bildung am einfachsten mit der Annahme von **2** als kurzlebiger Zwischenstufe gedeutet werden kann, die durch BuLi zu **6c** abgefangen wird<sup>2</sup>. Diels-Alder-Addukte von **2**

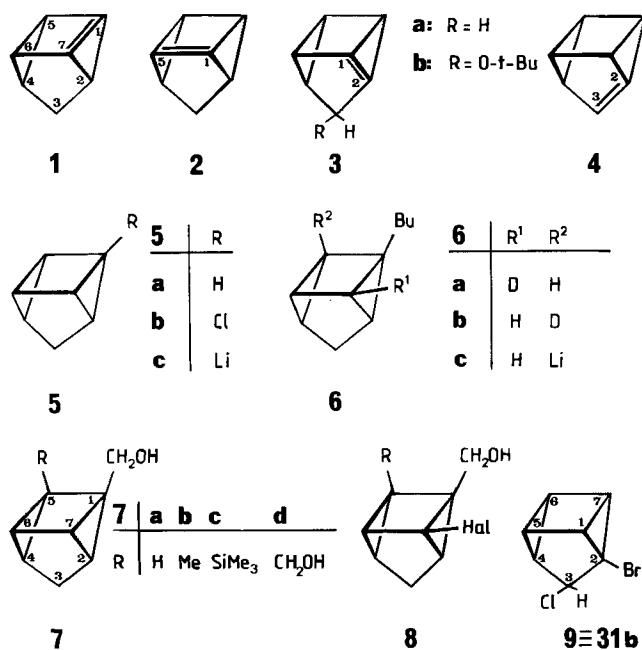
wurden bisher nicht erhalten. Während die Existenz des 1,2-Didehydroquadracyclans **3** im Modell **3b** durch die kinetische Substitution entsprechender Ausgangsprodukte wahrscheinlich gemacht werden konnte<sup>4</sup>, fehlen Hinweise auf das 2,3-Didehydroquadracyclin **4** völlig.

In dieser Arbeit berichten wir von Versuchen, über die leicht zugänglichen Carbinole **7** durch Lithierung und Halogenierung der lithiumorganischen Zwischenstufe zu Verbindungen des Typs **8** zu gelangen, die bei Basenbehandlung durch HX-Eliminierung in Derivate von **2** übergeführt werden könnten. Weiterhin galten unsere Bemühungen der Synthese von **9**, aus dem durch reduktive Enthalogenerung die Bildung des 2,3-Didehydroquadracyclans **4** denkbar wäre. Die hier angedeuteten Ziele wurden zwar nicht in allen Fällen erreicht, unsere Beobachtungen erscheinen aber von allgemeinem Interesse.

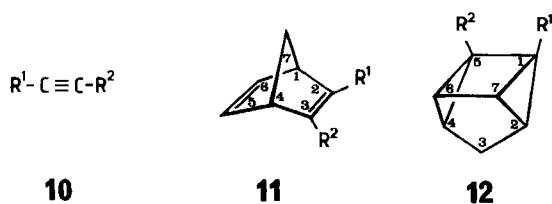
### A. Synthesen der Ausgangsprodukte

Die Synthese von **7a–d** folgte größtenteils bekannten Pfaden: Diels-Alder-Reaktion der Alkine **10a–d** mit Cyclopentadien lieferte die Norbornadiene **11a–d**<sup>5–8</sup>, die sich mühelos zu **12a–d** photocyclisieren ließen<sup>9</sup>, wobei **11b** vor der Photolyse zur Carbonsäure **11e** hydrolysiert wurde. Erwähnenswert ist noch, daß bei der Darstellung von 2-Butinoylchlorid (**10b**) aus Tetrolsäure und Thionylchlorid als Nebenprodukte auch die β-Chlorcrotonoylchloride **13a** und **b** gebildet wurden, von denen sich **10b** allerdings destillativ leicht abtrennen ließ.

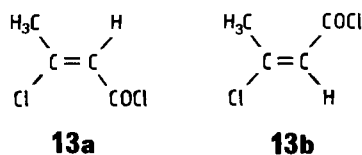
Die Reduktion der Carbonsäuren **12a,c** und **e** und des Dicarbonsäureesters **12d** mit LiAlH<sub>4</sub> lieferte außer den gewünschten Quadracycylcarbinolen auch Nebenprodukte mit Nortricyclin-Struktur, die durch reduktive Spaltung des Quadracyclin-CC-Gerüsts entstanden sind. Isoliert wurden neben **7** die Aldehyde **14** und Carbinole **15**; allerdings lag bei der Reduktion von **12a** der Aldehydanteil **14** unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze. Die Resultate sind in Tab. 1 zusammengestellt.



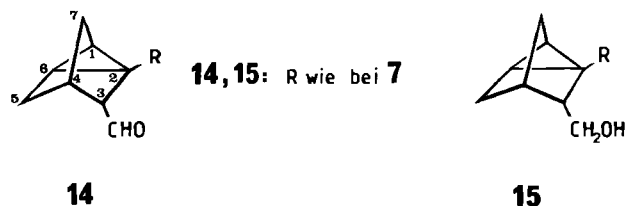




10-12	a	b	c	d	e	f	g
R <sup>1</sup>	CO <sub>2</sub> H	COCl	CO <sub>2</sub> H	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> H	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me
R <sup>2</sup>	H	Me	SiMe <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> Me	Me	H	SiMe <sub>3</sub>



Das Entstehen der Nortricyclanole **15**, die bei der Reduktion zu einem erheblichen Anteil gebildet werden, schränkt den Wert der Synthesesequenz zu den Quadricyclancarbinolen **7** stark ein, weil sich **7** und **15** praktisch nicht trennen lassen. Die Spaltung des Kohlenstoffgerüsts Akzeptor-substituierter gespannter Carbocyclen durch Nucleophile ist ein wohlbekanntes Phänomen<sup>10</sup>. Die Lösung von CC-Bindungen in Dreiringen durch LiAlH<sub>4</sub> wurde allerdings nur selten beobachtet<sup>11</sup>.



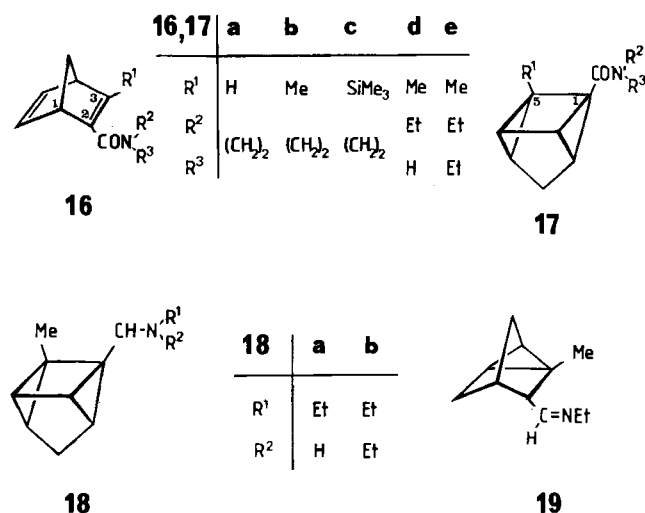
Tab. 1. Produktzusammensetzung (%) der LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion der Quadricyclansäuren **12a,c** und **e** und des Diesters **12d**

12	7	14	15	Gesamtausbeute
a	67	0	33	23
c	53	16	31	21
d	80	1	19	73
e	64	14	22	35

Die Darstellung von **7a** war schon früher über die Diels-Alder-Reaktion von Allylalkohol an Cyclopentadien<sup>12</sup>, Überführung des Norbornadien-2-ylmethanols in das Acetat<sup>12</sup>, Photocyclisierung des Norbornadiens zum entsprechenden Quadricyclan und LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion gelungen<sup>13</sup>. Die Synthese gestaltet sich aber durch das Arbeiten im Autoclaven bei der Synthese des Norbornadien-2-ylmethanols als etwas aufwendig. In der Metallierung von Quadricyclan (**5a**) zu 1-Quadricyclyllithium (**5c**)<sup>2</sup> und in der Umsetzung von **5c** mit Paraformaldehyd fanden wir eine günstige Al-

ternative für die Darstellung von **7a**, das in einer Ausbeute von 54% zugänglich wurde.

Auch **7b** und **c** wurden rein erhalten. Die LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion der Aziridine **17b** und **c** lieferte die beiden Carbinole **7b** und **c** in Ausbeuten von 59 und 62%, jeweils frei von den entsprechenden Nortricyclancarbinolen **15b** und **c**. Die Beständigkeit gegen CC-Spaltung durch LiAlH<sub>4</sub> ist allerdings keine generelle Eigenschaft von 1-Quadricyclancarboxamiden. So entstand aus **17d** mit LiAlH<sub>4</sub> neben dem Amin **18a** auch das Azomethin **19**. Die Reduktion von **17e** führte aber nur zu **18b**. Die Amide **17b,d** und **e** erhielt man aus **11b** und den entsprechenden Aminen und Photocyclisierung der Amide **16**. **17c** wurde aus der Carbonsäure **12c** bereitet, die mit Diazomethan in den Methylester **12g** übergeführt wurde, der anschließend mit Lithiumaziridid **17c** ergab. Ganz analog stellte man **17a** aus **12f** dar, das man ebenfalls aus der Carbonsäure **12a** mit Diazomethan synthetisierte.

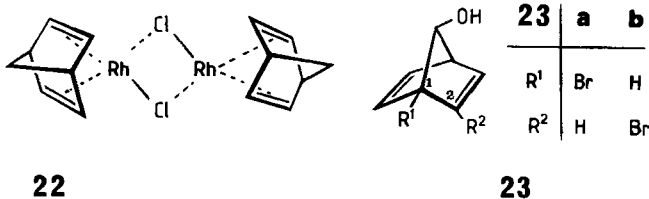
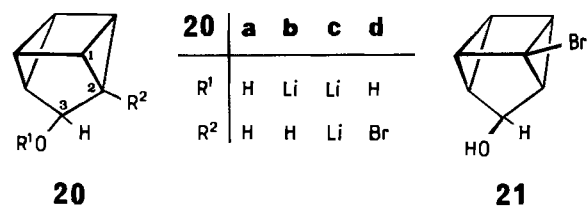


## B. Metallierungsstudien an substituierten Quadricyclanen

Die Lithiierung des Dreiringes an Cyclopropylcarbinolen und an Polycyclen mit Cyclopropylcarbinol-Teilstrukturen ist ausgiebig von Klumpp und seiner Gruppe untersucht worden, und auch die entsprechenden Ether sind in die Studien miteinbezogen worden<sup>14-16</sup>. Die Lithiumalkoholat- und die Ethergruppe begünstigen durch intramolekulare Komplexierung die  $\alpha$ -Lithiierung des Cyclopropan. 2.5 Äquivalente Isopropyllithium metallierten 3-Quadricyclanol (**20a**) in Ether/Pentan (1:1) über **20b** an C-2 zu **20c**, obwohl die <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplungskonstante von C-1 in **20a** diejenige von C-2 um etwa 20 Hz übertrifft<sup>14</sup>.

Die hohe Regioselektivität der CH-Lithiierung des 3-Quadricyclanols, die Klumpp beobachtet hat, ließ sich nicht aufrechterhalten, als wir die Metallierung von **20a** mit BuLi in Ether wiederholten. Nach 24 h bei Raumtemperatur erbrachte der Zusatz von 1,2-Dibromethan ein 85:15-Gemisch aus **20d** und **21** in einer Gesamtausbeute von 75%. Die Bildung von **21** als Nebenprodukt von **20d** ließ sich besonders klar durch NMR-Spektroskopie erkennen, nachdem das Reaktionsgemisch mit Di- $\mu$ -chlorbis(norbornadien)dirhodium(I) (**22**) zu den Norbornadienen **23a** und **b**

isomerisiert worden war. Vermutlich ist der Unterschied in Base und Solvens für die geringere Regioselektivität der Metallierung von **20a** in unserem Experiment verantwortlich. Immerhin liefern die Metallierung von **20a** und die nachfolgende Bromierung des lithiierten Materials mit 1,2-Dibromethan einen leichten Zugang zu **20d**, das trotz Verunreinigung mit **21** für weitere Untersuchungen zur Verfügung stand.



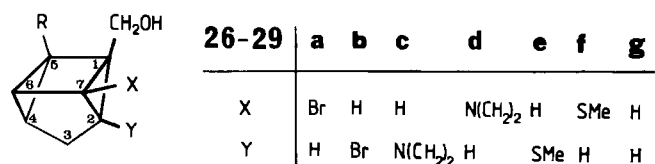
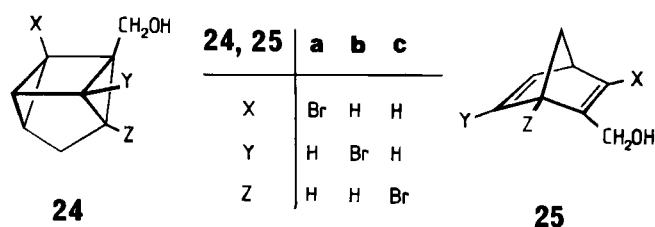
In den 1-(Hydroxymethyl)quadricyclanen **7a–d** trägt C-1 keinen Wasserstoff, der Chelat-Effekt der Lithiumalkoholat-Gruppe kann hier also nicht über einen Vierring, sondern nur über einen Fünfring wirken. Die Größe der <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten von **7a** ließe eine Metallierung von C-5 und C-7 erwarten, und für **7b** wäre die bevorzugte Lithiierung von C-7 wahrscheinlich. Die <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten von C-2 sind deutlich kleiner als die von C-5 oder C-7 [für **7a**:  $J(^{13}\text{C}, 5\text{-}^1\text{H})$  und  $J(^{13}\text{C}, 7\text{-}^1\text{H})$  etwa 183 Hz,  $J(^{13}\text{C}, 2\text{-}^1\text{H})$  166 oder 162 Hz, siehe Exp. Teil], so daß man der Metallierung von C-2, die ebenfalls vom Chelatisierungseffekt der Alkoholat-Gruppe profitieren kann, wenig Chancen einräumt.

Das Experiment bestätigt diese Vorhersage keineswegs. Die Metallierung von **7a** wurde mit mindestens drei Äquivalenten BuLi in siedendem Ether durchgeführt und der Ansatz nach Zugabe eines Überschusses an 1,2-Dibromethan aufgearbeitet. Man isolierte zu 56% ein 91:9-Gemisch der Bromide **24a** und **b**. Hinweise auf **24c** ließen sich mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nicht finden, d.h. der Anteil dieser Verbindung liegt unter 5%. Zur Struktursicherung wurden die Quadricyclane **24** mit dem Rhodium-Komplex **22** zu den entsprechenden Norbornadienen **25** isomerisiert.

Die Blockade von C-5 gegen Metallierung durch Einführen der Substituenten Methyl oder Trimethylsilyl führte nach Behandlung von **7b** und **7c** mit BuLi und anschließend mit 1,2-Dibromethan nicht zu jeweils einheitlichem Bromid **26a** und **27a**. Man isolierte aus **7b** zu 67% ein 3:1-Gemisch aus **26a** und **b** und aus **7c** neben unverbrauchtem Ausgangsmaterial zu 37% ein annähernd 57:43-Gemisch aus **27a** und **b**. Auch **26** und **27** wurden in die Norbornadiene **28** und **29** umgewandelt.

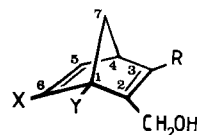
Trotz des geringeren Wertes der <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten von C-2 gegenüber derjenigen von C-7 konkurriert

die 2-Position recht erfolgreich bei der Metallierung durch BuLi. Vermutlich gründet sich dieses Phänomen auf die Struktur des substituierten Quadricyclans. Die Röntgenstrukturanalyse des Quadricyclan-1,5-dicarbonitrils (**30**) lieferte für den Bindungswinkel C<sup>2</sup>–C<sup>1</sup>–CN einen Wert von 126.7°, für C<sup>5</sup>–C<sup>1</sup>–CN 125.8° und für C<sup>7</sup>–C<sup>1</sup>–CN 130.1°, während die betreffenden Quadricyclan-CC-Bindungslängen mit Werten von 1.53 und 1.54 Å recht ähnlich waren<sup>17</sup>. Unter der Voraussetzung, daß diese strukturellen Parameter auch bei **7a–c** gültig sind, scheint die Regioselektivität der Quadricyclan-Metallierung bei **7a–c** außer von der Hybridisierung des Kohlenstofforbitals, das den Wasserstoff trägt, auch vom Bindungswinkel C<sup>x</sup>–C<sup>1</sup>–CH<sub>2</sub>OLi abzuhängen, der für die Qualität des Chelatisierungseffektes bei der Lithiierung verantwortlich ist. Je kleiner dieser Winkel, umso wirksamer wäre dann die durch die Lithiumalkoholat-Gruppe hervorgerufene Beschleunigung der Metallierung am Quadricyclan-Gerüst in der β-Position zu CH<sub>2</sub>OLi.



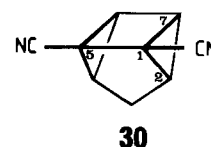
**26**: R = Me

**27**: R = SiMe



**28**: R = Me

**29**: R = SiMe



**30**

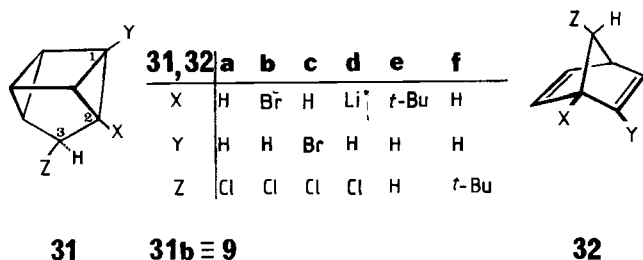
## C. Reaktion von Bromquadricyclanen mit starken Basen

### 1. 2-Brom-3-chlorquadricyclan

Quadricyclan-3-ol (**20a**) ließ sich mit Triphenylphosphan/Tetrachlormethan<sup>18</sup> innerhalb von 12 Stunden bei 80 °C zu 54% in das bekannte 3-Chlorquadricyclan (**31a**)<sup>19</sup> überführen. Die gleiche Reaktion mit dem 85:15-Gemisch von **20d** und **21** erbrachte zu 64% 2-Brom-3-chlorquadricyclan (**31b**), das mit etwa 20% des isomeren 1-Brom-anti-3-chlorquadricyclans (**31c**) verunreinigt war. Zur weiteren Struktursicherung wurde das **31b/c**-Gemisch mittels **22** in ein Gemisch der entsprechenden Norbornadiene **32** übergeführt.

Eine Reihe von Versuchen zur reduktiven Enthalogenierung von **31b** unter Bildung des 2,3-Didehydroquadricyclans

clans **4** erwies sich bisher als erfolglos. Die Behandlung von **31b** mit *tert*-Butyllithium in Tetrahydrofuran/Pentan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  erbrachte nach wäßriger Aufarbeitung neben polymerem Material zu 30% das entbromierte **31a**. Hinweise auf das Entstehen von 2- oder 3-*tert*-Butylquadracyclan (**31e** und **f**) wurden nicht erhalten. Die für die Generierung von **4** erforderliche Vorstufe **31d** war offensichtlich entstanden, die Lithiumchlorid-Eliminierung aus **31d** indes nicht abgelaufen. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur in Hexan/Pentan wiederholt; auch hierbei ergaben sich keine Anzeichen für die Bildung von **31e** oder **f**. Die Umsetzung von Phenyllithium mit **31b** lieferte ebenfalls keinerlei Hinweise auf **4**.

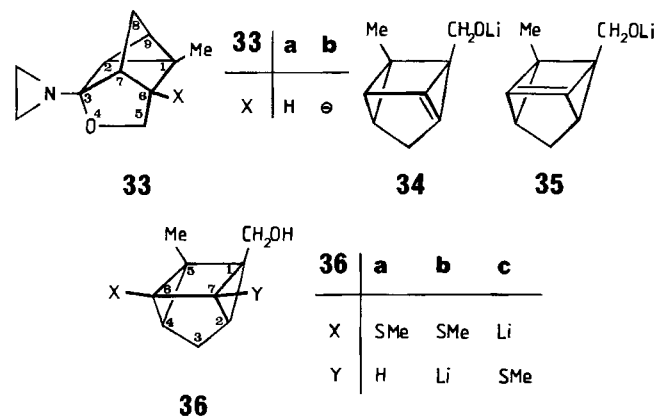


In einer weiteren Serie von Experimenten wurde **31b** in Gegenwart von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien, Anthracen, 2,5-Diphenylisobenzofuran oder 2,5-Dimethylfuran mit *tert*-Butyllithium behandelt. Die Massenspektren der Rohprodukte enthielten in keinem Fall Signale des Diels-Alder-Addukts von **4** an das entsprechende 1,3-Dien.

## 2. Das Gemisch 26a/b

Die Umsetzung von **26a/b** mit knapp 7 Moläquivalenten Lithiumaziridid in siedendem Tetrahydrofuran lieferte nach drei Stunden zu 55% ein Gemisch mehrerer Komponenten, nach dessen GC/MS- und NMR-Analyse dem Hauptprodukt mit einem Anteil von 38% die Konstitution **26c** zukommt. Die spektroskopischen Daten des Materials mit dem zweitgrößten Peak im GC (26%) sind am besten mit der Struktur **33a** vereinbar, die wir aber nicht als völlig gesichert ansehen, da die Verbindung nicht rein erhalten werden konnte. Der Rhodiumkomplex **22** überführte **26c** in das Norbornadien **28c**.

Die Umsetzung von **26a/b** mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Lithiummethanthiolat in siedendem THF er-



brachte nach wäßriger Aufarbeitung zu etwa 70% ein 3:2-Gemisch der Thioether **26e** und **f**. Auch hier half die Überführung des Materials mit Hilfe von **22** in die Norbornadiene **28e** und **f** bei der Konstitutionssicherung.

Zusammen mit den Ergebnissen unserer zurückliegenden Untersuchungen<sup>2-4)</sup> lassen sich die Resultate der Basenbehandlung von **26a/b** wohl am besten mit der Bildung des 1,2-Didehydroquadracyclans **34** als reaktiver Zwischenstufe deuten, an deren gespannter CC-Doppelbindung das entsprechende Nucleophil, Lithiumamid oder -sulfid, addiert wird. In **26a** ist nur das 2-H, in **26b** nur das 7-H über die Fünfring-Chelatisierung der  $\text{CH}_2\text{OLi}$ -Gruppe bevorzugt abzulösen. Gegen das 1,5-Didehydroquadracyclan-Derivat **35**, das aus **26a** entstehen könnte, spricht die Abwesenheit von **36a** im Endprodukt; denn die Adduktzwischenstufe **36b** sollte wegen der inneren Komplexierung durch den  $\text{CH}_2\text{O}^-$ -Substituenten energetisch wieder günstiger sein als **36c**, und auch der zu **36b** führende Übergangszustand sollte von der Chelatisierung profitieren.

Das Hemiaminal **33a** dürfte als Folgeprodukt von **26d** zu deuten sein. Wir setzen dabei allerdings voraus, daß das Aminoquadracyclan **26d** rasch in das Norbornadien **28d** übergeht. Intramolekulare Alkoholat-Addition zu **33b** und Protonierung durch Aziridin könnten die Reaktionssequenz abschließen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. G. Heywang, Bayer AG, danken wir für die GC/MS-Analysen einiger Produktgemische.

## Experimenteller Teil

### I. Ausgangsmaterialien

Tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan (Quadracyclan, **5a**)<sup>20)</sup>, Tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-3-ol (Quadracyclan-3-ol, **20a**)<sup>21)</sup>, Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure (**11a**)<sup>5)</sup>, 2-Butinsäure (**10e**)<sup>22)</sup>, 3-(Trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure (**11c**)<sup>7)</sup>, Tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5-dicarbonsäure-dimethylester (**12d**)<sup>9b)</sup>, Aziridin<sup>23)</sup> und Di- $\mu$ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) (**22**)<sup>24)</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt. Lithiumdiisopropylamid (LDA) bereitete man wie früher beschrieben<sup>25)</sup>. Lithiumaziridid wurde analog zu LDA erzeugt. *n*-Butyllithium (BuLi) wurde als 1.6 M Lösung in Hexan, *tert*-Butyllithium als 1.7 M Lösung in Pentan käuflich erworben.

### II. Norbornadiene und Quadracyclane

1. 2-Butinoylchlorid (**10b**)<sup>6)</sup>: Eine Mischung aus 21.0 g (250 mmol) **10e** und 44.7 g (376 mmol) Thionylchlorid wurde bis zum Ende der Gasentwicklung unter Rückfluß erhitzt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohmaterials zeigte das Vorliegen eines 77:15:8-Gemisches von **10b**, (*Z*)-3-Chlor-2-butenoylchlorid (**13a**) und (*E*)-3-Chlor-2-butenoylchlorid (**13b**). Nach Abdestillieren des unverbrauchten Thionylchlorids gingen bei 100–125°C/Normaldruck 19.5 g (76%) **10b** über. Zwischen 50 und 80°C/15 Torr erhielt man 6.18 g (18%) eines 2:1-Gemisches von **13a** und **b**.

**10b**: <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.10$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**13a**: <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.24$  (d,  $J = 1$  Hz, 3H), 6.35 (q,  $J = 1$  Hz, 1H).

**13b**: <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.53$  (d,  $J = 1$  Hz, 3H), 6.35 (q,  $J = 1$  Hz, 1H).

2. 3-Methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonylchlorid (**11b**)<sup>6)</sup>: 20.5 g (200 mmol) **10b** und 40.2 g (608 mmol) Cyclopentadien mischte man unter Eisbadkühlung, hielt den Ansatz im verschlossenen Kolben 48 h bei Raumtemp. und arbeitete destillativ auf. Bei 45–55°C/0.001 Torr gingen 27.1 g (80%) **11b** als blaßrote Flüssigkeit über. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.08 (m, 2H, 7-H), 2.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.51 (m, 1H, 4-H), 3.95 (m, 1H, 1-H), 6.60 (m, 1H, 5-H), 6.90 (m, 1H, 6-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.20 (q, CH<sub>3</sub>), 53.22 (d, C-4), 59.58 (d, C-1), 70.18 (t, C-7), 139.97 (d, C-5), 143.12 (s, C-2), 144.24 (d, C-6), 162.86 (s, COCl), 178.92 (s, C-3).

3-Methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure (**11e**) wurde aus einem Ansatz von 17.4 g (170 mmol) **10b** und 24.1 g (365 mmol) Cyclopentadien gewonnen, der wie oben beschrieben durchgeführt wurde. Der Kolbeninhalt wurde dann unter kräftigem Rühren in eine Lösung von 40.0 g (377 mmol) Natriumcarbonat in 400 ml Wasser eingetragen. Die organischen Anteile wurden dreimal mit je 100 ml Chloroform extrahiert, die wäßrige Phase wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und **11e** mit Ether extrahiert. Nach Entfernen des Ethers im Rotationsverdampfer reinigte man den Rückstand aus Methanol/Wasser, woraus sich beim Abkühlen 12.0 g (47%) **11e** als farblose Kristallmasse von Schmp. 89–91°C ausschieden. — UV (Acetonitril): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 204 nm (3.96), 230 (3.59), 266 (3.35). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.02 (m, 2H, 7-H<sub>2</sub>), 2.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.40 (m, 1H, 4-H), 3.90 (m, 1H, 1-H), 6.64 (m, 1H, 5-H), 6.86 (m, 1H, 6-H), 11.54 (br. s, 1H, CO<sub>2</sub>H). — Weitere spektroskopische Daten von **11e** siehe Lit.<sup>26)</sup>

3. N-Ethyl-3-methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carboxamid (**16d**): Eine Lösung von 3.48 g (20.6 mmol) **11b** in 10 ml Ether tropfte man unter Eisbadkühlung zu einer Lösung von 3.45 g (76.5 mmol) Ethylamin in 10 ml Ether und rührte 2 h bei Raumtemp. Nach Zusatz von 10 ml Wasser trennte man die organische Phase ab, deren destillative Aufarbeitung 1.34 g (37%) **16d** als viskoses Öl vom Sdp. 85–87°C/0.001 Torr erbrachte, das nach einigen Tagen zu einer farblosen Kristallmasse vom Schmp. 56–58°C erstarrte. — IR (Film): ν̄ = 3335 cm<sup>-1</sup>, 2970, 2936, 2868, 1617, 1526. — UV (Acetonitril): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 208 nm (4.05), 255 (3.48). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.16 (t, J = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.96 (m, 2H, 7-H<sub>2</sub>), 2.13 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.29 (q, J = 7.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.30 (m, 1H, 4-H), 3.65 (m, 1H, 1-H), 5.40 (br. s, 1H, NH), 6.71 (m, 2H, 5-, 6-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.05 (q, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 16.63 (q, CH<sub>3</sub>), 34.08 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 51.43 (d, C-4), 57.67 (d, C-1), 70.73 (t, C-7), 140.87 (s, C-2), 141.15, 142.84 (2 d, C-5, -6), 161.77, 166.04 (2 s, C-3, CO). — MS (70 eV): m/z (%) = 177 (100) [M<sup>+</sup>], 133 (48), 105 (52).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO (177.2) Ber. C 74.54 H 8.53 N 7.90  
Gef. C 75.01 H 8.54 N 7.69

4. N,N-Diethyl-3-methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carboxamid (**16e**): Wie bei der Synthese von **16d** beschrieben, brachte man 3.85 g (22.8 mmol) **11b** und 3.33 g (45.6 mmol) Diethylamin zur Reaktion und arbeitete analog auf. Bei 65–75°C (Bad)/0.001 Torr destillierten aus dem Rohmaterial 2.19 g (47%) **16e** als blaßgelbe Flüssigkeit. — IR (Film): ν̄ = 2971 cm<sup>-1</sup>, 2935, 2868, 1617, 1424. — UV (Acetonitril): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 208 nm (4.01), 245 (3.51). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.10 (t, J = 7.6 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.01 (m, 2H, 7-H), 3.30 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.38 (m, 1H, 4-H), 3.59 (m, 1H, 1-H), 6.70 (m, 1H, 5-H), 6.80 (m, 1H, 6-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.84 (q, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.84 (q, CH<sub>3</sub>), 40.10 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 53.43 (d, C-4), 55.91 (d, C-1), 70.82 (t, C-7), 140.54 (d, C-5), 142.06 (s, C-2), 143.15 (d, C-6), 151.23 (s, C-3), 169.32 (s, CO). — MS (70 eV): m/z (%) = 205 (60) [M<sup>+</sup>], 133 (100), 67 (86).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO (205.3) Ber. C 76.06 H 9.33 N 6.82  
Gef. C 75.62 H 9.47 N 6.82

5. 3-Methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carboxaziridid (**16b**): Zu einer Lösung von 7.75 g (180 mmol) Aziridin und 18.7 g (185 mmol) Triethylamin in 160 ml Benzol tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung 27.1 g (161 mmol) **11b** in 80 ml Benzol, rührte 1 h bei Raumtemp. und hydrolysierte mit 200 ml 2 N wäßrigem Ammoniak. Die Destillation des Rückstands der organischen Phase erbrachte 23.6 g (84%) **16b** als farbloses Öl vom Sdp. 66–67°C/0.001 Torr. Ein zweiter, ebenso durchgeführter Versuch lieferte 66% **16b**. — IR (Film): ν̄ = 3070 cm<sup>-1</sup>, 3002, 2976, 2938, 1669, 1333. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.01 (m, 2H, 7-H<sub>2</sub>), 2.18 (m, 4H, Aziridin-H), 2.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.39 (m, 1H, 4-H), 3.95 (m, 1H, 1-H), 6.70 (m, 1H, 5-H), 6.83 (m, 1H, 6-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.42 (q, CH<sub>3</sub>), 25.20 (t, Aziridin-C), 51.13 (d, C-4), 58.16 (d, C-1), 70.63 (t, C-7), 140.78 (d, C-5), 141.69 (s, C-2), 143.72 (d, C-6), 169.01 (s, C-3), 177.55 (s, CO). — MS (70 eV): m/z (%) = 175 (6) [M<sup>+</sup>], 132 (15), 66 (100).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO (175.2) Ber. C 75.40 H 7.48 N 7.99  
Gef. C 74.58 H 7.38 N 7.84

6. Tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1-carbonsäure (**12a**): Die frisch bereitete und von unlöslichen Anteilen filtrierte Lösung von 5.14 g (37.8 mmol) **11a** in 150 ml Ether bestrahlte man 12 h in einer Quarzapparatur mit einer 150-W-Quecksilber-Hochdrucklampe. Nach Entfernen des Solvens gingen bei der Destillation des Rückstands bei 95°C (Bad)/0.001 Torr 2.35 g (46%) der Carbonsäure **12a** über, die in der Vorlage zu einer farblosen Kristallmasse vom Schmp. 62–63°C erstarrte. — IR (KBr): ν̄ = 3420 cm<sup>-1</sup>, 3076, 2938, 1675, 1448. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.63 (m, 2H, 4-, 6-H), 1.99 (m, 1H, 5-H), 2.14 (m, 2H, 3-H<sub>2</sub>), 2.34 (m, 1H, 2-H), 2.54 (m, 1H, 7-H), 10.47 (br. s, 1H, CO<sub>2</sub>H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.63 (d, C-6), 15.24 (d, C-5), 23.02 (d, C-4), 27.99 (s, C-1), 31.83 (t, C-3), 32.59 (d, C-7), 36.62 (d, C-2), 179.86 (s, CO). — MS (70 eV): m/z (%) = 136 (38) [M<sup>+</sup>], 91 (100), 66 (46).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (136.1) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.02 H 6.19

Tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1-carbonsäure-methylester (**12f**) erhielt man aus 2.25 g (16.5 mmol) **12a** und Diazomethan in Ether. Ausb. 1.68 g (68%) **12f** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 25°C/0.001 Torr. — IR (Film): ν̄ = 3083 cm<sup>-1</sup>, 2951, 2863, 1717. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.58 (m, 2H, 4-, 6-H), 1.95 (m, 1H, 5-H), 2.10 (m, 2H, 3-H<sub>2</sub>), 2.23 (m, 1H, 2-H), 2.41 (m, 1H, 7-H), 3.60 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.63, 15.54, 23.14 (3 d, C-4, -5, -2), 27.90 (s, C-1), 30.44 (d, C-6), 31.77 (t, C-3), 35.29 (d, C-7), 51.22 (q, OCH<sub>3</sub>), 173.22 (s, CO). — MS (70 eV): m/z (%) = 150 (22) [M<sup>+</sup>], 119 (27), 91 (100), 66 (35), 65 (32).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (150.2) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 71.72 H 6.90

7. Tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1-carboxaziridid (**17a**): Zu einer Lösung von 106 mmol Lithiumaziridid in 60 ml Tetrahydrofuran (THF) tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung 6.05 g (40.3 mmol) **12f** in 80 ml THF, rührte noch 1.5 h und arbeitete mit Wasser und Ether auf. Nach Entfernen des Solvens aus dem organischen Anteil erhielt man bei der Destillation des öligen Rückstands 2.70 g (42%) **17a** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 65°C (Bad)/0.001 Torr. — IR (Film): ν̄ = 3075 cm<sup>-1</sup>, 2999, 2935, 2860, 1668, 1402, 1361, 1322, 1198. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.67 (m, 2H, 4-, 6-H), 2.04 (m, 1H, 5-H), 2.18 (m, 6H, 3-H<sub>2</sub>, Aziridin-H), 2.45 (m, 2H, 2-, 7-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.87, 15.81, 23.26 (3 d, C-4, -6, -2 in nicht gesicherter Folge), 24.87 (t, Aziridin-C), 31.77 (t, C-3), 32.11 (s, C-1), 32.81, 36.35 (2 d, C-5, -7 in unbekannter Folge), 185.67 (s, CO). — MS (70 eV): m/z (%) = 161 (14) [M<sup>+</sup>], 133 (37), 119 (100), 91 (46), 65 (21).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO (161.2) Ber. N 8.69 Gef. N 8.43

8. 5-Methyltetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1-carbonsäure (**12e**): Nach 12stdg. Bestrahlung einer Lösung von 10.1 g (67.2 mmol) **11e**

in 120 ml Ether erhielt man durch Sublimation des nach Entfernen des Solvens i. Vak. verbleibenden Rückstands bei 110°C (Bad)/0.001 Torr 8.64 g (86%) **12e** als farblose Kristalle vom Schmp. 108–110°C. Nach weiterer Reinigung aus wenig Ether lag der Schmp. bei 115–117°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3420 cm<sup>-1</sup>, 3060, 2965, 2935, 2860, 1660, 1445, 1315. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.25 (m, 1H, 4-H), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.54 (m, 1H, 6-H), 2.06 (m, 2H, 3-H<sub>2</sub>), 2.31 (m, 1H, 2-H), 2.49 (m, 1H, 7-H), 11.49 (br. s, 1H, CO<sub>2</sub>H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.58 (q, CH<sub>3</sub>), 18.78 (d, C-4), 24.50 (s, C-5), 29.23 (d, C-6), 29.87 (s, C-1), 31.29 (t, C-3), 31.99 (d, C-7), 38.65 (d, C-2), 180.70 (s, CO). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 150 (92) [M<sup>+</sup>], 135 (20), 132 (28), 124 (11), 105 (98), 91 (45), 79 (18), 66 (100).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (150.2) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 71.91 H 6.53

9. *N*-Ethyl-5-methyltetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1-carboxamid (**17d**): Die Belichtung einer Lösung von 1.00 g (5.64 mmol) **16d** in 100 ml Ether für 12 h lieferte nach Entfernen des Solvens 1.00 g (100%) **17d**, das nach Sublimation bei 90°C (Bad)/0.001 Torr als farblose Kristallmasse vom Schmp. 75–77°C anfiel. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3309 cm<sup>-1</sup>, 3066, 2969, 2929, 2872, 1619, 1536. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.13 (t,  $J$  = 7 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.25 (m, 1-H, 4-H), 1.93 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.50 (m, 1H, 6-H), 2.03 (m, 2H, 3-H<sub>2</sub>), 2.10 (m, 1H, 2-H), 2.23 (m, 1H, 7-H), 3.21, 3.33 (2 q,  $J$  = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.25 (br. s, 1H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.15, 15.08 (2 q, CH<sub>3</sub>), 18.90 (d, C-4), 24.50 (s, C-5), 26.44, 30.26 (2 d, C-6, -2), 31.11 (t, C-3), 31.62 (s, C-1), 34.20 (t, NCH<sub>2</sub>), 35.74 (d, C-7), 171.95 (s, CO). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 177 (20) [M<sup>+</sup>], 91 (25), 89 (38), 66 (100).

10. *N,N*-Diethyl-5-methyltetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1-carboxamid (**17e**): 2.19 g (10.7 mmol) **16e** in 120 ml Ether belichtete man 5 h, entfernte das Lösungsmittel und erhielt bei der Destillation des öligen Rückstands bei 60–70°C/Bad/0.001 Torr 1.98 g (90%) **17e** als farblose Flüssigkeit. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3050 cm<sup>-1</sup>, 3040, 2972, 2932, 2860, 1636, 1432. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.08 (t,  $J$  = 7 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (m, 1H, 4-H), 1.45 (m, 1H, 6-H), 1.73 (m, 2H, 3-H<sub>2</sub>), 2.04 (m, 1H, 2-H), 2.15 (1H, 7-H), 3.25 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 12.96 (q, CH<sub>3</sub>), 13.60 (q, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.51, 19.93 (2 d, C-4, -6), 27.32 (s, C-5), 29.90 (d, C-7), 31.44 (t, C-3), 31.86 (s, C-1), 32.44 (d, C-2), 40.16 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 169.10 (s, CO). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 205 (53) [M<sup>+</sup>], 133 (100), 67 (71).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO (205.3) Ber. N 6.82 Gef. N 6.85

11. 5-Methyltetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1-carboxaziridid (**17b**): Durch Belichtung von 2.83 g (16.2 mmol) **16b** in 120 ml Ether während 18 h erhielt man nach Entfernen des Solvens und Destillation des öligen Rückstands 1.93 g (68%) **17b** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 65–66°C/0.001 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3063 cm<sup>-1</sup>, 2999, 2928, 2860, 1668, 1389, 1319. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.29 (m, 1H, 4-H), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.53 (m, 1H, 6-H), 2.08 (m, 2H, 3-H<sub>2</sub>), 2.09 (s, 4H, Aziridin-H), 2.36 (m, 1H, 2-H), 2.54 (m, 1H, 7-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.84 (q, CH<sub>3</sub>), 18.99 (d, C-6), 25.35 (s, C-1), 25.35 (t, Aziridin-C), 29.62 (d, C-4), 31.26 (t, C-3), 31.83 (d, C-7), 34.08 (s, C-5), 38.80 (d, C-2), 185.79 (s, CO). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 175 (36) [M<sup>+</sup>], 133 (100), 67 (64).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO (175.2) Ber. N 7.99 Gef. N 7.91

12. 5-(Trimethylsilyl)tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1-carbonsäure (**12c**): 2.50 g (12.0 mmol) **11c** bestrahlte man 12 h in 120 ml Aceton, entfernte das Solvens im Rotationsverdampfer, sublimierte den Rückstand bei 105°C (Bad)/0.001 Torr und erhielt 2.23 g (89%) **12c** als farblose Kristalle vom Schmp. 130–132°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3430 cm<sup>-1</sup>, 3064, 2954, 2899, 1668, 1450, 1321, 1245, 844. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.03 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.55 (m, 2H, 4-, 6-H), 2.14 (m, 2H, 3-H<sub>2</sub>), 2.26 (m, 1H, 2-H), 2.54 (m, 1H, 7-H), 11.59

(br. s, CO<sub>2</sub>H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -1.78 [q, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 14.45 (s, C-5), 17.23 (d, C-4), 28.23 (s, C-1), 28.38 (d, C-6), 31.89 (d, C-7), 32.05 (t, C-3), 36.41 (d, C-2), 180.07 (s, CO). – MS (20 eV):  $m/z$  (%) = 208 (8) [M<sup>+</sup>], 83 (22), 75 (28), 73 (19), 66 (100).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Si (208.3) Ber. C 63.42 H 7.74 Gef. C 63.37 H 7.91

5-(Trimethylsilyl)tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1-carbonsäuremethylester (**12g**) erhielt man aus 2.35 g (11.3 mmol) **12c** in 20 ml Methanol und 10 ml Wasser durch Zugabe einer Lösung von Diazomethan in Ether, die portionsweise solange erfolgte, bis die gelbe Farbe des Diazomethans nicht mehr spontan verschwand. Der Ansatz wurde im Rotationsverdampfer eingengt. Durch Zugabe von Wasser und Ether wurde aufgearbeitet. Aus der Etherphase erhielt man 1.05 g (42%) **12g** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 74–76°C (Bad)/0.001 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3062 cm<sup>-1</sup>, 2951, 1716, 1439, 1304, 1247, 1167, 1120, 1107, 841. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.08 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.81 (m, 2H, 4-, 6-H), 2.17 (m, 2H, 3-H<sub>2</sub>), 2.23 (m, 1H, 2-H), 2.47 (m, 1H, 7-H), 3.67 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -1.87 [q, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 14.42 (s, C-5), 17.18 (d, C-4), 27.96 (s, C-1), 28.39 (d, C-2), 29.69 (d, C-6), 31.90 (t, C-3), 34.96 (d, C-7), 50.68 (q, OCH<sub>3</sub>), 173.44 (s, CO). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 222 (9) [M<sup>+</sup>], 207 (21), 157 (30), 89 (45), 73 (28), 66 (100).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Si (222.4) Ber. C 64.82 H 8.16 Gef. C 65.20 H 7.99

13. 5-(Trimethylsilyl)tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1-carboxaziridid (**17c**): Zu einer Lösung von 80.0 mmol Lithiumaziridid in 50 ml THF tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung 3.12 g **12g** in 50 ml THF, rührte 1 h bei Raumtemp. und arbeitete wie bei II.7. auf. Die Destillation des Rohmaterials lieferte 2.78 g (85%) **17c** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 88–95°C (Bad)/0.001 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3059 cm<sup>-1</sup>, 2998, 2952, 2898, 2860, 1670. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.11 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.64 (m, 2H, 4-, 6-H), 2.13 (m, 4H, Aziridin-H), 2.18 (m, 2H, 3-H<sub>2</sub>), 2.45 (m, 2H, 2-H, 7-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -1.72 [q, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 15.36 (s, C-5), 17.18 (d, C-4), 24.63 (t, Aziridin-C), 28.27 (d, C-6), 31.66 (d, C-7), 32.23 (t, C-3), 32.75 (s, C-1), 36.11 (d, C-2), 186.34 (s, CO). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 233 (10) [M<sup>+</sup>], 125 (80), 97 (57), 73 (100), 66 (60).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NOSi (233.4) Ber. C 66.90 H 8.21 N 6.00  
Gef. C 67.51 H 8.15 N 5.95

### III. LiAlH<sub>4</sub>-Reduktionen von Quadricyclancarbonsäure-Derivaten – Darstellung von (Hydroxymethyl)quadricyclanen

1. *Reduktion von 12a*: Zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 1.00 g (26.3 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 30 ml Ether tropfte man unter Rühren eine Lösung von 1.00 g (7.35 mmol) **12a** in 30 ml Ether, rührte 1 h bei Raumtemp., fügte dann bei Kühlung im -78°C-Bad nacheinander 1.0 ml Wasser, 1.0 ml 2 N NaOH und 3.0 ml Wasser hinzu, filtrierte die Etherlösung vom Aluminiumhydroxid, wusch den Niederschlag mit Ether nach, trocknete die vereinigten Etherphasen mit MgSO<sub>4</sub> und isolierte das Produkt nach Entfernen des Solvens durch Destillation. Zwischen 25 und 40°C (Bad)/0.001 Torr erhielt man 210 mg eines nach <sup>1</sup>H-NMR-Analyse annähernd 2:1-Gemisches von Tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]hept-1-ylmethanol (**7a**) (Ausbeuteanteil 15.5%) und Tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]hept-3-ylmethanol (**15a**) (Ausbeuteanteil 7.8%).

**15a**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.45 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH); die weiteren Signale sind von denen von **7a** überlagert. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.63, 11.15, 12.24 (3 d, C-1, -2, -6), 28.97, 34.17 (2 t, C-5, -7 oder umgekehrt), 30.84 (d, C-4), 47.89 (d, C-3), 63.03 (t, CH<sub>2</sub>OH).  
Spektroskopische Daten von **7a** siehe III.3.

2. *Reduktion von 12f*: Zu 300 mg (7.90 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 10 ml Ether tropfte man, wie unter III.1. beschrieben, 270 mg (1.67 mmol) **12f** und arbeitete analog auf. Zwischen 25–40°C (Bad)/0.001 Torr gingen bei der Destillation des Rohprodukts 135 mg (66%) **7a** über,

dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Signale von weiteren, unbekanntem Verbindungen enthielt.

3. *Darstellung von 7a aus Quadracyclan 5a*: Zur Mischung von 25.0 g (271 mmol) **5a** und 20.0 g (172 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-diaminoethan (TMEDA) tropfte man unter Rühren bei Raumtemp. innerhalb 1 h 181 mmol BuLi in 113 ml Hexan und rührte die Suspension 40 h. Den größten Teil des Hexans entfernte man i. Vak. und nahm den graugrünen Rückstand in 100 ml Ether auf. Unter Eisbadkühlung brachte man 5.10 g (170 mmol Monomer) Paraformaldehyd in die Lösung ein. Nach einer Induktionszeit von etwa 1 min setzte eine heftige Reaktion ein. Nach deren Abklingen rührte man die Mischung 1 h bei Raumtemp., hydrolysierte mit 150 ml Wasser und trennte die Etherphase ab. Nach Entfernen des Solvens lieferte die Destillation des öligen Rückstands 11.2 g (54%, bezogen auf Paraformaldehyd) **7a** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 63–66°C/0.01 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3333\text{ cm}^{-1}$ , 3067, 2930, 2859, 1177, 1014. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.21\text{--}1.73$  (m, 6H, 2-, 4-, 5-, 6-, 7-H, OH), 2.02 (m, 2H, 3-H<sub>2</sub>), 3.58 und 3.80 (AB-System,  $J = 11\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.48$ , 16.57, 18.36 (3 d,  $J = 183.7$ , 183.1 und 184.3 Hz; C-5, -6, -7 in unbekannter Folge), 24.23, 27.96 (2 d,  $J = 166.0$  und 162.4 Hz, C-2, -4 oder umgekehrt), 29.59 (s, C-1), 31.89 (t,  $J = 131.2\text{ Hz}$ , C-3), 62.21 (t,  $J = 141.3\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 122 (31) [ $\text{M}^+$ ], 91 (100), 66 (85).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$  (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 78.37 H 8.52

4. *Reduktion von 12e*: Zu einer Suspension von 1.05 g (27.7 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 50 ml Ether tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung 1.96 g (13.1 mmol) **12e** in 30 ml Ether, rührte 1 h bei Raumtemp., tropfte unter Eisbadkühlung 3.0 ml Wasser zu und filtrierte die Etherlösung vom Aluminiumhydroxid. Destillative Aufarbeitung der organischen Phase lieferte zwischen 30 und 50°C (Bad)/0.001 Torr 630 mg eines gemäß GC/MS-Analyse 60:13:20-Produktgemisches aus (5-Methyltetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]hept-1-yl)methanol (**7b**), 2-Methyltricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan-3-carbaldehyd (**14b**) und 2-Methyltricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]hept-1-ylmethanol (**15b**). Fraktionierende Destillation des Gemisches erbrachte bei 20°C/0.001 Torr 88 mg (5%) nahezu reines **14b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.00\text{--}2.25$  (m, 8H), 1.30 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 9.65 (d,  $J = 3\text{ Hz}$ , 1H, CHO). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.84$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 17.39, 19.29 (2 d, C-1, -6 oder umgekehrt), 20.96 (s, C-2), 31.62, 34.65 (2 t, C-5, -7 oder umgekehrt), 34.65 (d, C-4), 60.34 (d, C-3), 205.24 (d, CHO). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 136 (17) [ $\text{M}^+$ ], 117 (19), 105 (40), 91 (45), 79 (24), 77 (29), 66 (100).

Zum Destillationsrückstand (Gemisch aus **7b** und **15b**) gab man 1 Spatelspitze des Komplexes **22**, rührte die Suspension 3 h bei Raumtemp. und fügte dann 2.00 g (12.2 mmol) 4-Nitrophenylazid zu, rührte für 12 h bei Raumtemp. und entfernte die flüchtigen Anteile aus einem 60°C-Bad/0.001 Torr. Im Destillat befand sich neben etwas **14b** nur **15b** mit folgenden spektroskopischen Eigenschaften:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.93\text{--}2.25$  (m, 9H), 1.08 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.35 (dd,  $J = 10.6$  und 8.8 Hz, 1H,  $\text{HCHOH}$ ), 3.66 (dd,  $J = 10.6$  und 6.0 Hz, 1H,  $\text{HCHOH}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.69$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 17.11, 19.60 (2 d, C-1, -6 oder umgekehrt), 19.87 (s, C-2), 30.20, 33.83 (2 t, C-5, -7 oder umgekehrt), 33.02 (d, C-4), 51.10 (d, C-3), 62.06 (t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 138 (20) [ $\text{M}^+$ ], 107 (44), 105 (59), 91 (77), 79 (100).

Die spektroskopischen Daten von **7b** finden sich unter III.5.

5. *Reduktion von 17b*: Der Ansatz aus 400 mg (10.5 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  und 1.75 g (10.0 mmol) **17b** wurde in 30 ml Ether, wie bei III.4. beschrieben, zur Reaktion gebracht und nach 3 h bei Raumtemp. aufgearbeitet. Aus dem Rohmaterial wurden die flüchtigen Anteile zwischen 30 und 70°C (Bad)/0.001 Torr abdestilliert und das Kon-

densat erneut fraktionierend destilliert. Bei 38–40°C/0.001 Torr erhielt man 810 mg (59%) **7b**. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3333\text{ cm}^{-1}$ , 3058, 3037, 2928, 2859, 1010. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.20$  (m, 1H, 4-H), 1.29 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40 (br. s, 1H, OH), 1.43 (m, 1H, 2-H), 1.43 (dd,  $J = 3.4$  und 6.2 Hz, 1H, 6-H), 1.65 (dd,  $J = 3.4$  und 6.2 Hz, 1H, 7-H), 1.84 und 2.06 (AB-System,  $J = 11.2\text{ Hz}$ , *anti*- und *syn*-3-H), 3.64 und 3.90 (AB-System,  $J = 13.2\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.36$  (q,  $J = 125.7\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 17.48 (d,  $J = 175.2\text{ Hz}$ , C-4), 18.36 (d,  $J = 182.5\text{ Hz}$ , C-7), 24.66 (s, C-5), 29.62 (d,  $J = 182.5\text{ Hz}$ , C-6), 30.14 (d,  $J = 164.2\text{ Hz}$ , C-2), 31.32 (t,  $J = 130.6\text{ Hz}$ , C-3), 31.50 (s, C-1), 60.67 (t,  $J = 141.0\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 136 (36) [ $\text{M}^+$ ], 105 (44), 91 (44), 66 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$  (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 78.95 H 9.00

6. *Reduktion von 17d*: Die Umsetzung von 500 mg (13.2 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  mit 450 mg (2.54 mmol) **17d** wurde, wie bei III.4. beschrieben, durchgeführt und nach 12 h wie dort aufgearbeitet. Bei der Destillation des Rohprodukts aus einem 5–10°C-Bad/0.001 Torr gingen 200 mg (48%) *N*-Ethyl(5-methyltetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]hept-1-yl)amin (**18a**) über. Die NMR-Analyse des Produkts wies neben **18a** auf etwa 7% 3-[(Ethylimino)methyl]-2-methyltricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan (**19**).

**18a**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.83$  (t,  $J = 7\text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.93–1.63 (m, 5H, 2-, 4-, 6-, 7-H, NH), 1.24 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.91 (m, 2H, 3-H<sub>2</sub>), 2.58 (q,  $J = 7\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.58 und 3.04 (AB-System,  $J = 13\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{NHEt}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.69$  (q,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 15.36 (q,  $\text{CH}_3$ ), 17.69 (d, C-7), 18.57 (d, C-6), 24.81 (s, C-1), 29.29 (d, C-2), 29.87 (s, C-5), 30.50 (d, C-4), 31.38 (t, C-3), 43.89 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 47.77 (t,  $\text{CH}_2\text{NHEt}$ ).

Neben den Signalen von **18a** konnte man in den NMR-Spektren des Produkts auch einige typische Signale von **19** erkennen:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.35$  (q,  $J = 7\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.43 (d,  $J = 7\text{ Hz}$ ,  $\text{HC}=\text{NEt}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.81$  (q), 16.51 (q), 17.39 (d), 18.93 (d), 21.35 (s), 34.41 (t), 36.26 (d), 58.82 (d), 55.85 (t), 165.56 (d).

7. *Reduktion von 17e*: Zur Suspension von 220 mg (5.80 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 10 ml Ether tropfte man unter Rühren und Kühlung im –78°C-Bad eine Lösung von 1.10 g (5.36 mmol) **17e** in 10 ml Ether, rührte 24 h bei Raumtemp. und arbeitete, wie bei III.1. beschrieben, auf. Die Destillation des öligen Rohmaterials lieferte 430 mg (42%) *N,N*-Diethyl(5-methyltetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]hept-1-yl)amin (**18b**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 33–37°C/0.001 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.98$  (t,  $J = 7\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.08–1.53 (m, 4H, 2-, 4-, 6-, 7-H), 1.24 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.80 und 2.10 (AB-System,  $J = 10.0\text{ Hz}$ , 3-H<sub>2</sub>), 2.30 und 2.98 (AB-System,  $J = 13.0\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{NEt}_2$ ), 2.45 (q,  $J = 7\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.69$  (q,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 13.12 (q,  $\text{CH}_3$ ), 17.96, 18.48 (2 d, C-6, -7), 25.20 (s, C-5), 28.20 (s, C-1), 30.05 (d, C-2 und -4), 31.35 (t, C-3), 46.74 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 51.55 (t,  $\text{CH}_2\text{NEt}_2$ ). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 191 (58) [ $\text{M}^+$ ], 119 (88), 58 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}$  (191.3) Ber. C 81.62 H 11.06 N 7.32  
Gef. C 80.81 H 10.88 N 7.42

8. *Reduktion von 12c*: Die Umsetzung von 1.00 g (26.3 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  mit 5.00 g (24.0 mmol) **12c** wurde in 60 ml Ether, wie bei III.1. beschrieben, durchgeführt. Wie dort wurde aufgearbeitet. Bei der Destillation des Rohmaterials gingen zwischen 38 und 40°C (Bad)/0.001 Torr 150 mg (3.2%) 2-(Trimethylsilyl)tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan-3-carbaldehyd (**14c**) und zwischen 70 und 80°C (Bad)/0.001 Torr 819 mg eines gemäß  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 7:4-Gemisches von [5-(Trimethylsilyl)tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]hept-1-yl]methanol (**7c**) (Ausbeuteanteil 11%) und [2-(Trimethylsilyl)tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]hept-3-yl]methanol (**15c**) (Ausbeuteanteil 6.4%) über.

**14c:** IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3059 \text{ cm}^{-1}$ , 2953, 2869, 1718, 1250. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.04$  [s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.25–1.68 (m, 6H), 2.03–2.35 (m, 2H), 9.60 (d,  $J = 3.6 \text{ Hz}$ , CHO). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.60$  [q,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 9.76 (s, C-2), 15.27, 17.48 (2 d, C-1, -6), 30.84, 34.90 (2 t, C-5, -7 oder umgekehrt), 33.66 (d, C-4), 59.40 (d, C-3), 205.70 (d, CHO). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 194 (5) [ $\text{M}^+$ ], 179 (100), 75 (82), 73 (73).

**15c** (NMR-Daten aus dem Gemisch mit **7c**):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.60$  (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -1.57$  (q), 8.64 (s), 14.54 (t), 17.42 (d), 30.36 (d), 31.23 (d), 33.81 (t), 50.53 (d), 62.70 (t).

Spektroskopische Daten von **7c** siehe III.9.

9. *Reduktion von 17c:* Der Ansatz aus 1.50 g (39.5 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  und 2.75 g (11.8 mmol) **17c** wurde in 200 ml Ether, wie bei III.4. beschrieben, zur Reaktion gebracht und analog aufgearbeitet. Die Destillation des Rohprodukts lieferte 1.43 g (62%) **7c** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 75–80°C (Bad)/0.001 Torr. — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3354 \text{ cm}^{-1}$ , 3051, 2954, 2857, 1248. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.06$  [s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.20 (t,  $J = 6.1 \text{ Hz}$ , 1H, OH), 1.43–1.86 (m, 4H), 2.10 (m, 2H, 3- $\text{H}_2$ ), 3.57 und 3.95 (2 dd,  $J = 13$  und  $6.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -1.48$  [q,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 14.58 (s, C-5), 18.12, 18.21 (2 d, C-2, -7), 27.84, 29.45 (2 d, C-2, -4), 30.54 (s, C-1), 32.26 (t, C-3), 63.31 (t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 194 (10) [ $\text{M}^+$ ], 104 (16), 75 (29), 73 (35), 66 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{OSi}$  (194.3) Ber. C 67.98 H 9.34 Gef. C 67.29 H 9.02

10. *Reduktion von 12d:* Zu 14.4 g (379 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 300 ml Ether tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung 39.5 g (190 mmol) **12d** in 200 ml Ether so, daß das Solvens immer leicht siedete. Man rührte 3 h bei Raumtemp., tropfte dann unter Eisbadkühlung nacheinander 14.5 ml Wasser, 14.5 ml 2N NaOH und 45 ml Wasser zu, filtrierte die Lösung vom Aluminiumhydroxid und wusch den Niederschlag mehrfach mit Ether nach. Nach Entfernen des Solvens blieben 21.1 g eines zähen Öls zurück, nach NMR-Analyse ein etwa 80:19:1-Gemisch von *Tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]hept-1,5-diylidimethanol (7d, Ausb. 58%)*, *Tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]hept-2,3-diylidimethanol (15d, Ausb. 14%)* und *2-(Hydroxymethyl)tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan-3-carbaldehyd (14d, Ausb. 0.7%)*.

**7d:**  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.05$  (d, C-6, -7), 29.56 (d, C-2, -4), 31.44 (t, C-3), 31.44 (s, C-1, -5), 61.06 (t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ).

**15d:**  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.78$  (d), 28.41 (t), 31.14 (t), 33.68 (s), 33.89 (d), 49.61 (d), 62.34 (t), 62.54 (t).

**14d:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.71$  (d,  $J = 2 \text{ Hz}$ , 1H, CHO). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 205.93$  (d, CHO).

#### IV. Metallierungsstudien, Darstellung der Bromquadracyclane

1. *2-Bromtetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-3-ol (20d):* Zur Lösung von 96.0 mmol BuLi in 50 ml Ether tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung 5.25 g (48.5 mmol) **20a** in 20 ml Ether. Der dabei ausfallende Feststoff veränderte seine Farbe von Gelb über Grün nach Rotbraun. Man rührte 12 h bei Raumtemp., tropfte unter Eisbadkühlung 54.5 g (290 mmol) 1,2-Dibromethan dazu, rührte weitere 2 h bei Raumtemp. und arbeitete wäßrig auf. Die Destillation des nach Entfernen des Solvens der organischen Phase zurückbleibenden Öls erbrachte 6.78 g (75%) eines 85:15-Gemisches aus **20d** und *1-Bromtetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-syn-3-ol (21)* als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 51–55°C/10<sup>-5</sup> Torr.

**20d:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.45$  (dt,  $J = 4.9$  und  $2.2 \text{ Hz}$ , 1H, 4-H), 1.63–2.49 (m, 5H, 1-, 5-, 6-, 7-H, OH), 4.75 (m, 1H, 3-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17.84$ , 20.08, 25.17, 25.29 (4 d, C-1, -5, -6, -7 in unbekannter Folge), 26.69 (d, C-4), 41.16 (s, C-2), 80.02 (d, C-3). — MS (20 eV):  $m/z$  (%) = 185 (5) [ $\text{M}^+ - 1$ ], 107 (93), 79 (100).

**21:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.85$  (m, 1H, 3-H); die weiteren Signale sind durch diejenigen von **20d** verdeckt. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta =$

15.57, 32.17, 36.56 (3 d, C-5, -6, -7 in unbekannter Folge), 24.75, 28.44 (2 d, C-2, -4 oder umgekehrt), 32.35 (s, C-1), 78.57 (d, C-3).

*Isomerisierung des 20d/21-Gemisches mit 22:* Eine Lösung von 1.00 g (5.35 mmol) des Gemisches **20d/21** in 2.0 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde mit einer Spatelspitze **22** versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die Destillation lieferte bei 60–65°C/10<sup>-5</sup> Torr 780 mg (78%) eines etwa 85:15-Gemisches von *1-Brombicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-ol (23a)* und *2-Brombicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-syn-7-ol (23b)* als farblose Flüssigkeit.

**23a:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.11$  (d,  $J = 13 \text{ Hz}$ , 1H, OH), 3.48 (m, 1H, 4-H), 3.94 (m, 1H, 7-H), 6.60 (m, 4H, 2-, 3-, 5-, 6-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 54.37$  (d, C-4), 69.70 (s, C-1), 106.80 (d, C-7), 137.69, 138.24, 140.97, 142.87 (4 d, C-2, -3, -5, -6 in unbekannter Folge).

**23b:**  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 57.22$ , 63.70 (2 d, C-4, -1), 101.41 (d, C-7), 132.24 (s, C-2), 133.79, 136.36, 137.48 (3 d, C-3, -5, -6 in unbekannter Folge).

2. *(5-Bromtetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]hept-1-yl)methanol (24a):* Zu 16.0 mmol BuLi in 20 ml Ether tropfte man 610 mg (4.99 mmol) **7a** in 20 ml Ether, erhitze 24 h unter Rückfluß, fügte nach dem Abkühlen tropfenweise 2.82 g (15.0 mmol) 1,2-Dibromethan hinzu und rührte weitere 2 h bei Raumtemp. Aufarbeitung mit Wasser/Ether lieferte nach Entfernen des Solvens der organischen Phase und Destillation des Rohöls 560 mg (56%) eines 91:9-Gemisches von **24a** und *(7-Bromtetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]hept-1-yl)methanol (24b)* vom Sdp. 100–102°C (Bad)/10<sup>-5</sup> Torr.

**24a:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.25$ –2.35 (m, 7H, 2-, 4-, 6-, 7-H, 3- $\text{H}_2$ , OH), 3.70 und 3.98 (AB-System,  $J = 13 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.45$ , 19.02 (2 d, C-6, -7 oder umgekehrt), 31.23 (t, C-3), 31.62, 33.47 (2 d, C-2, -4 oder umgekehrt), 35.92, 37.20 (2 s, C-1, -5 oder umgekehrt), 61.00 (t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 200 (15) [ $\text{M}^+$ ], 121 (45), 103 (50), 91 (100), 77 (80), 66 (55).

$\text{C}_8\text{H}_9^{79}\text{BrO}$  Ber. 199.98369 Gef. 199.982 (MS)

**24b:**  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.48$  (d), 16.48 (d), 18.45 (d), 28.17 (d), 29.84 (s), 31.93 (t), 62.82 (t); ein s konnte nicht gefunden werden.

*Isomerisierung des 24a/b-Gemisches mit 22:* 300 mg (1.49 mmol) des **24a/b**-Gemisches wurden, wie bei IV.1. beschrieben, mit wenig **22** 12 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Dann wurde das flüchtige Material bei 100°C (Bad)/10<sup>-5</sup> Torr abdestilliert. Die NMR-Analyse des Destillats wies auf ein 91:9-Gemisch von *(3-Brombicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl)methanol (25a)* und *(6-Brombicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl)methanol (25b)*.

**25a:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.38$  (br. s, OH), 2.00–2.34 (m, 2H, 7- $\text{H}_2$ ), 3.49, 3.69 (2 m, je 1H, 1-, 4-H), 4.04–4.40 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 6.79 (m, 2H, 5-, 6-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 52.13$ , 58.49 (2 d, C-1, -4), 59.67 (t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 71.91 (t, C-7), 132.45 (s, C-3), 141.54, 142.36 (2 d, C-5, -6 oder umgekehrt), 149.42 (s, C-2). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 200 (27) [ $\text{M}^+$ ], 121 (53), 103 (65), 91 (100), 77 (76), 66 (82).

**25b:**  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 51.34$ , 59.34 (2 d, C-1, -4), 61.52 (t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 72.51 (t, C-7), 136.03, 140.45 (2 d, C-3, -5 oder umgekehrt), 157.40 (s, C-2); das s für C-6 war nicht zu erkennen.

3. *(7-Brom-5-methyltetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]hept-1-yl)methanol (26a):* Die Mischung von 640 mmol BuLi und 8.15 g (59.8 mmol) **7b** hielt man in 500 ml Ether 48 h unter Rückfluß, tropfte unter Eisbadkühlung 152.5 g (812 mmol) 1,2-Dibromethan zu, rührte 3 h bei Raumtemp. und arbeitete wie bei IV.2. auf. Die Destillation des Rohöls über eine 20-cm-Vigreuxkolonne lieferte zwischen 53 und 57°C/10<sup>-5</sup> Torr 8.67 g einer farblosen Flüssigkeit, deren NMR- und GC/MS-Analyse auf ein komplexes Gemisch deuteten. Zu 15%



enthält das Destillat das Ausgangsmaterial **7b**, zu 39% **26a** und zu 13% (*2-Brom-5-methyltetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]hept-1-yl)methanol* (**26b**).

**26a:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.10–1.56 (m, 3H, 4-, 6-H, OH), 1.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.83 (m, 1H, 2-H), 2.00 (m, 2H, 3-H<sub>2</sub>), 3.88 (AB-System, J = 12 Hz, CH<sub>2</sub>OH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.12 (q, CH<sub>3</sub>), 26.05 (s, C-5), 28.23 (d, C-6), 31.02 (t, C-3), 34.01 (d, C-4), 36.95 (s, C-1), 38.35 (d, C-2), 38.56 (s, C-7), 59.76 (t, CH<sub>2</sub>OH). – MS (70 eV): m/z (%) = 214 (22) [M<sup>+</sup>], 183 (12), 144 (72), 110 (7), 105 (52), 91 (77), 77 (53), 65 (100), 39 (58).

**26b:** <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.60 (q, CH<sub>3</sub>), 22.84 (d, C-6), 26.99 (d, C-4), 28.26 (d, C-7), 28.65 (s, C-5), 36.17 (s, C-1), 39.29 (t, C-3), 42.10 (s, C-2), 60.00 (t, CH<sub>2</sub>OH). – MS (70 eV): m/z (%) = 214 (3) [M<sup>+</sup>], 188 (2), 183 (8), 144 (26), 105 (47), 91 (100), 77 (54), 65 (74), 39 (58).

*Isomerisierung des 26a/b-Gemisches mit 22:* 880 mg des oben erhaltenen Destillats löste man in 2.0 ml CDCl<sub>3</sub>, gab eine Spatelspitze **22** zu und rührte 12 h bei Raumtemp. Nach Entfernen des Solvens destillierten bei 65 °C (Bad)/10<sup>-5</sup> Torr 630 mg eines nach NMR-Analyse annähernd 3:1-Gemisches von (*6-Brom-3-methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl)methanol* (**28a**) und (*1-Brom-3-methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl)methanol* (**28b**).

**28a:** <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.27 (q, CH<sub>3</sub>), 56.76 (d, C-4), 58.12 (t, C-7), 60.00 (d, C-1), 70.09 (t, CH<sub>2</sub>OH), 136.36 (s, C-6), 138.45 (d, C-5), 144.48 (s, C-3), 147.66 (s, C-2).

**28b:** <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.87 (q, CH<sub>3</sub>), 53.52 (d, C-4), 56.76 (t, CH<sub>2</sub>OH), 68.85 (s, C-1), 80.08 (t, C-7), 141.30 (d, C-5), 143.27 (s, C-3), 146.78 (d, C-6), 149.45 (s, C-2).

**4. Metallierung von 7c und Aufarbeitung mit 1,2-Dibromethan:** Die Mischung von 64.0 mmol BuLi und 1.25 g (6.43 mmol) **7c** in 50 ml Ether hielt man 48 h unter Rückfluß, tropfte dann unter Eisbadkühlung 15.3 g (81.4 mmol) 1,2-Dibromethan zu und rührte 3 h bei Raumtemp. Weitere Aufarbeitung mit Wasser und Ether lieferte nach Entfernen des Solvens der organischen Phase ein Rohöl, aus dem zwischen 80 und 120 °C (Bad)/10<sup>-5</sup> Torr 1.52 g einer farblosen Flüssigkeit herausdestilliert werden konnten. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren des Destillats waren so komplex, daß sich seine Zusammensetzung nicht eindeutig festlegen ließ. Man isomerisierte 500 mg dieses Materials in 5.0 ml CDCl<sub>3</sub> mit einer Spatelspitze **22** innerhalb von 12 h bei Raumtemp., entfernte das Solvens und erhielt nach Destillation des Rückstands aus einem 100–120 °C-Bad bei 0.001 Torr 250 mg einer farblosen Flüssigkeit. Die NMR-Analyse wies auf ein 47:36:17-Gemisch von [*6-Brom-3-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl)methanol*] (**29a**), [*1-Brom-3-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl)methanol*] (**29b**) und [*3-(Trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl)methanol*] (**29g**), das durch Isomerisierung von [*7-Brom-5-(trimethylsilyl)tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]hept-1-yl)methanol*] (**27a**), von [*2-Brom-5-(trimethylsilyl)tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]hept-1-yl)methanol*] (**27b**) und von unverbrauchtem **7c** entstanden sein dürfte. Unter der Voraussetzung, daß die Umwandlungen **27a** → **29a** und **27b** → **29b** vollständig abgelaufen sind und die Produkte **29a** und **b** vollständig erfaßt wurden, beträgt der Ausbeuteanteil an **27a** 21% und der an **27b** 16%.

**29a:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.16 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.90 (m, 2H, 7-H), 3.69 (m, 2H, 1-, 4-H), 4.40 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 6.69 (m, 1H, 5-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -1.09 [q, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 55.86 (d, C-4), 60.86 (t, CH<sub>2</sub>OH), 61.83 (d, C-1), 70.85 (t, C-7), 134.58 (s, C-6), 139.67 (d, C-5), 147.42 (s, C-3), 165.11 (s, C-2).

**29b:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.21 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.41 (m, 2H, 7-H<sub>2</sub>), 3.69 (m, 1H, 4-H), 4.40 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 6.69 (m, 2H, 5-, 6-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -1.24 [q, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 55.86 (d, C-4), 59.22 (t, CH<sub>2</sub>OH), 80.85 (t, C-7), 142.49, 145.79 (2 d, C-5, -6),

150.12 (s, C-3), 161.96 (s, C-2); das Signal für C-1 war aus dem Spektrum des Gemisches nicht eindeutig zu entnehmen.

**29g:** <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.90 [q, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 53.92, 54.80 (2 d, C-1, -4 oder umgekehrt), 61.46 (t, CH<sub>2</sub>OH), 72.03 (t, C-7), 141.91, 142.91 (2 d, C-5, -6 oder umgekehrt), 148.36 (s, C-3), 166.02 (s, C-2).

## V. Eliminierungsversuche an Bromquadracyclanen

### 1. 2-Brom-3-chlortetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan (**31b**) und 1-Brom-anti-3-chlortetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan (**31c**)

a) *Synthese von 31b/31c:* Eine Lösung von 4.07 g (21.8 mmol) des 85:15-Gemisches von **20d** und **21** und 18.4 g (70.2 mmol) Triphenylphosphan in 250 ml CCl<sub>4</sub> erhitze man 12 h unter Rückfluß und filtrierte nach dem Abkühlen das Triphenylphosphanoxid ab. Das Filtrat wurde i. Vak. vom Solvens befreit, der Rückstand mit Pentan extrahiert, das Pentan i. Vak. entfernt und das Rohmaterial durch Destillation gereinigt. Bei 35–37 °C/0.001 Torr gingen 2.85 g (64%) einer farblosen Flüssigkeit über, die nach NMR-Analyse ein 80:20-Gemisch von **31b** und **c** darstellt.

**31b:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.64–2.23 (m, 5H, 1-, 4-, 5-, 6-, 7-H), 4.79 (m, 1H, 3-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.26, 20.87, 26.35, 27.23 (4 d, C-1, -5, -6, -7 in unbekannter Folge), 29.53 (d, C-4), 40.86 (s, C-2), 68.67 (d, C-3). – MS (70 eV): m/z (%) = 204 (5) [M<sup>+</sup>], 125 (100).

**31c:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.64–2.53 (m, 5H, 2-, 4-, 5-, 6-, 7-H), 4.89 (m, 3H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.02, 26.35, 26.53, 34.29, 38.68, 63.15 (6 d), 32.80 (s, C-1).

Analyse des **31b/c**-Gemisches:

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>BrCl (205.5) Ber. C 40.92 H 2.94 Gef. C 40.64 H 3.16

b) *Isomerisierung des 31b/c-Gemisches mit 22:* Eine Lösung von 500 mg (2.43 mmol) des **31b/c**-Gemisches in 5 ml CCl<sub>4</sub> versetzte man mit einer Spatelspitze **22**, rührte 12 h bei Raumtemp., entfernte das Solvens i. Vak. und destillierte den Rückstand bei 0.001 Torr. Zwischen 45 und 50 °C (Bad) erhielt man 350 mg (70%) einer farblosen Flüssigkeit, nach NMR-Analyse ein Gemisch aus *1-Brom-7-chlorbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien* (**32b**) als Hauptkomponente und *2-Brom-anti-7-chlorbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien* (**32c**) als Nebenprodukt.

**32b:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.60 (m, 1H, 4-H), 4.30 (m, 1H, 7-H), 6.53, 6.78 (2 m, je 2H, 2-, 3-, 5-, 6-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 54.97 (d, C-4), 68.67 (s, C-1), 92.38 (d, C-7), 138.45, 141.09, 141.66, 145.63 (4 d, C-2, -3, -5, -6 in unbekannter Folge).

**32c:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.60 (m, 2H, 1-, 4-H), 4.41 (m, 1H, 7-H), 6.63 (m, 3H, 3-, 5-, 6-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 57.70, 63.61 (2 d, C-4, -1), 84.42 (d, C-7), 133.67 (s, C-2), 136.91, 138.27, 138.33 (3 d, C-3, -5, -6).

Analyse des **32b/c**-Gemisches:

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>BrCl (205.5) Gef. C 41.65 H 3.24

c) *3-Chlortetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan (**31a**) als Vergleichsmaterial:* Die Mischung aus 70.9 g (270 mmol) Triphenylphosphan und 11.0 g (102 mmol) **20a** erhitze man in 300 ml CCl<sub>4</sub> 12 h unter Rückfluß, filtrierte nach dem Abkühlen das Triphenylphosphanoxid ab, entfernte aus dem Filtrat das Solvens i. Vak. und extrahierte den Rückstand mit Pentan. Nach Entfernen des Pentans lieferte die Destillation des Rohöls bei 67–68 °C/20 Torr 7.01 g (54%) **31a**<sup>19</sup> als farblose Flüssigkeit. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3077 cm<sup>-1</sup>, 2965, 1337, 1237, 775. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.56–2.00 (m, 6H, 1-, 2-, 4-, 5-, 6-, 7-H), 4.83 (m, 1H, 3-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.66, 17.36 (2 d, C-6, -7 und C-1, -5 oder umgekehrt), 30.83 (d, C-2, -4), 66.06 (d, C-3). – MS (70 eV): m/z (%) = 126 (8) [M<sup>+</sup>], 125 (10), 91 (100), 65 (30).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Cl (126.6) Ber. C 66.42 H 5.57 Gef. C 65.44 H 5.62



d) *Eliminierungsversuche am 31b/c-Gemisch*

$\alpha$ ) **31b/c** und *tert*-Butyllithium (*t*BuLi): Zu 535 mg (2.60 mmol) des 85:15-Gemisches von **31b** und **c** in 10 ml THF tropfte man bei  $-78^\circ\text{C}$  die Lösung von 7.50 mmol *t*BuLi in 5 ml Pentan und rührte 20 min im  $-78^\circ\text{C}$ -Bad. Nach Hydrolyse mit 5 ml Wasser erhielt man bei der destillativen Aufarbeitung der organischen Phase 100 mg (30%) einer farblosen Flüssigkeit, deren  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum neben geringen Mengen an Verunreinigungen auf **31a** deuteten. Hinweise auf 2-*tert*-Butylquadricyclan (**31e**) oder 3-*tert*-Butylquadricyclan (**31f**) enthielten die Spektren nicht.

Die oben beschriebene Umsetzung wurde bei Raumtemp. in 20 ml Hexan und 18 ml Pentan wiederholt. Hydrolyse nach 15 min und destillative Aufarbeitung des organischen Anteils erbrachten keine Anzeichen für die Bildung von **31e** oder **f**.

$\beta$ ) **31b/c** und Phenyllithium: Die Lösung von 205 mg (1.00 mmol) des **31b/c**-Gemisches und 3.0 mmol Phenyllithium in 10 ml Ether hielt man 30 min bei Raumtemp. Nach wäßriger Aufarbeitung und Destillation des Rückstands der organischen Phase lieferte die NMR-Spektroskopie keine Hinweise auf Phenylquadricyclane.

$\gamma$ ) *Diels-Alder-Abfangversuche von 2,3-Didehydroquadricyclan*: Zu 300 mg (1.46 mmol) des **31b/c**-Gemisches und 1.12 g (12.2 mmol) Spiro[2.4]hepta-4,6-dien in 40 ml THF/Hexan tropfte man bei  $-78^\circ\text{C}$  die Lösung von 4.32 mmol *t*BuLi in 2.7 ml Pentan, ließ die Mischung auf Raumtemp. kommen und erhitzte 30 min unter Rückfluß. Nach wäßriger Aufarbeitung enthielt das Rohmaterial des organischen Anteils laut NMR- und MS-Analyse keine Anzeichen für die Bildung des gesuchten Diels-Alder-Addukts.

Analoge Abfangversuche mit Anthracen, 2,5-Diphenylisobenzofuran und 2,5-Dimethylfuran waren ebenfalls erfolglos.

2. Das Gemisch **26a/b**

a) **26a/b** und Lithiumaziridid: Zu einer Lösung von 32.0 mmol Lithiumaziridid in 40 ml THF im  $70^\circ\text{C}$ -Bad tropfte man unter Rühren 1.00 g (4.65 mmol) des 3:1-Gemisches aus **26a** und **b** in 10 ml THF und hielt den Kolbeninhalt 3 h bei dieser Temp. Nach Abkühlen entfernte man den größten Teil des Solvens i. Vak. und arbeitete mit Wasser und Ether auf. Die Destillation des nach Entfernen des Ethers der organischen Phase verbliebenen öligen Rohmaterials lieferte bei  $50^\circ\text{C}$  (Bad)/ $10^{-5}$  Torr 460 mg einer gelben Flüssigkeit, die sich gemäß GC/MS- und NMR-Analyse aus mehreren Komponenten zusammensetzte. Hauptprodukt mit einem Anteil von etwa 38% war [2-(1-Aziridinyl)-5-methyltetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]hept-1-yl]methanol (**26c**, Ausb. 21%). Die spektroskopischen Daten der zweiten Verbindung, deren Anteil am Destillat etwa 26% betrug, weisen auf 3-(1-Aziridinyl)-1-methyl-4-oxatetracyclo[4.3.0.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,7</sup>]nonan (**33**, Ausb. 15%). **33** ließ sich von **26c** und von einigen weiteren Verbindungen unbekannter Konstitution, die nur in geringer Ausbeute entstanden waren, durch Säulenchromatographie abtrennen. Hierzu wurde das Rohmaterial eines zweiten Ansatzes gleicher Größe in Dichlormethan auf eine 25-cm-Säule (Durchmesser 1.5 cm) mit Kieselgel (60 Merck) gebracht und die Säule zuerst mit 100 ml Dichlormethan und anschließend mit 100 ml Essigsäure-ethylester eluiert. Aus der Essigester-Fraktion isolierte man 220 mg eines farblosen Öls mit **33** als Hauptbestandteil, dessen NMR-Spektrum aber auch die Anwesenheit geringer Verunreinigungen anzeigte.

**26c**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.75\text{--}2.20$  (m, 5H, 3-H<sub>2</sub>, 4-, 6-, 7-H), 1.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (br. s, 4H, Aziridin-H), 3.50 (br. s, 1H, OH), 3.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.78$  (q, CH<sub>3</sub>), 20.66, 20.99 (2 d, C-6, -7), 25.44 (t, Aziridin-C), 27.14 (d, C-4), 28.56 (s, C-5), 30.53 (t, C-3), 35.53 (s, C-1), 58.06 (t, CH<sub>2</sub>OH), 64.15 (s, C-2). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 177 (7) [ $\text{M}^+$ ], 91 (86), 79 (100), 77 (65), 65 (53), 41 (70), 39 (71).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO Ber. 177.11536 Gef. 177.113 (MS)

Nach Behandlung des **26c** enthaltenden Destillats mit wenig Rhodiumkomplex **22** in  $\text{CDCl}_3$  ließ sich aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Gemisches die Bildung von [1-(1-Aziridinyl)-3-methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl]methanol (**28c**) erkennen:

**28c**:  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.57$  (q, CH<sub>3</sub>), 23.41 (t, Aziridin-C), 51.73 (d, C-4), 57.73 (t, C-7), 68.91 (t, CH<sub>2</sub>OH), 142.09, 142.45 (2 d, C-5, -6).

**33**:  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.99$  (q, CH<sub>3</sub>), 20.87 (t, Aziridin-C), 20.87, 25.35 (2 d, C-2, -9 oder umgekehrt), 22.44 (s, C-1), 29.65 (t, C-8), 45.59, 48.10 (2 d, C-6, -7 oder umgekehrt), 66.76 (t, C-5), 105.04 (s, C-3). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 177 (56) [ $\text{M}^+$ ], 91 (100), 79 (59).

b) **26a/b** und LDA in Gegenwart von Lithiummethanthiolat: Zur Lösung von 32.0 mmol LDA und 1.40 g (25.9 mmol) Lithiummethanthiolat in 40 ml siedendem THF tropfte man die Lösung von 409 mg (1.90 mmol) des 3:1-Gemisches von **26a** und **b** in 10 ml THF. Nach 3 h unter Rückfluß arbeitete man wie bei V.2.a. auf. Die Destillation des öligen Rückstands aus der organischen Phase lieferte zwischen  $70$  und  $100^\circ\text{C}$  (Bad)/ $10^{-5}$  Torr 325 mg einer farblosen Flüssigkeit, die nach NMR-Analyse zu etwa 70% ein 3:2-Gemisch aus [5-Methyl-7-(methylthio)tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]hept-1-yl]methanol (**26f**, Ausb. 39%) und [5-Methyl-2-(methylthio)tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]hept-1-yl]methanol (**26e**, Ausb. 26%) enthielt.

**26f**:  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.03$  (q, CH<sub>3</sub>), 16.11 (q, SCH<sub>3</sub>), 24.69 (s, C-5), 25.26 (d, C-6), 31.44 (t, C-3), 32.29 (d, C-4), 38.62 (d, C-2), 41.07, 43.43 (2 s, C-1, -7 oder umgekehrt), 59.49 (t, CH<sub>2</sub>OH).

**26e**:  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.36$  (q, CH<sub>3</sub>), 15.36 (q, SCH<sub>3</sub>), 20.57, 25.84, 29.41 (3 d unsicherer Zuordnung), 36.44 (t, C-3), 59.49 (t, CH<sub>2</sub>OH). Die Signale für C-1, -2 und -5 waren aus dem Spektrum des Gemisches nicht eindeutig zu entnehmen.

*Isomerisierung des 26f/e-Gemisches mit 22*: 325 mg des oben beschriebenen Destillats mit dem **26f/e**-Gemisch versetzte man in  $\text{CDCl}_3$  mit einer Spatelspitze des Komplexes **22** und rührte die Mischung 12 h bei Raumtemp. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. destillierten aus einem  $100^\circ\text{C}$ -Bad bei  $10^{-5}$  Torr 250 mg einer farblosen Flüssigkeit, die als Hauptbestandteile [3-Methyl-6-(methylthio)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl]methanol (**28f**) und [3-Methyl-1-(methylthio)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl]methanol (**28e**) enthielt.

**28f**:  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.30$  (q, CH<sub>3</sub>), 15.36 (q, SCH<sub>3</sub>), 55.85, 56.61 (2 d, C-1, -4 oder umgekehrt), 58.43 (t, CH<sub>2</sub>OH), 68.18 (t, C-7), 126.85 (d, C-5), 143.60, 148.48, 153.69 (3 s, C-2, -5, -6 in unbekannter Folge).

**28e**:  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.69$  (q, CH<sub>3</sub>), 14.84 (q, SCH<sub>3</sub>), 53.98 (d, C-4), 56.79 (t, CH<sub>2</sub>OH), 62.00 (s, C-1), 74.36 (t, C-7), 142.54, 144.87 (2 d, C-5, -6 oder umgekehrt), 145.39, 151.05 (2 s, C-3, -2).

## CAS-Registry-Nummern

**5a**: 278-06-8 / **7a**: 56682-76-9 / **7b**: 121676-10-6 / **7c**: 121676-16-2 / **7d**: 121676-18-4 / **9**  $\equiv$  **31b**: 121676-36-6 / **10b**: 39753-54-3 / **11a**: 698-40-8 / **11b**: 121675-98-7 / **11c**: 88946-53-6 / **11e**: 50418-39-8 / **12a**: 111233-95-5 / **12c**: 121676-07-1 / **12d**: 714-53-4 / **12e**: 121676-03-7 / **12f**: 24161-47-5 / **12g**: 121676-08-2 / **14b**: 121676-11-7 / **14c**: 121676-15-1 / **14d**: 121676-20-8 / **15a**: 4337-95-5 / **15b**: 121676-12-8 / **15c**: 121676-17-3 / **15d**: 121676-19-5 / **16b**: 121676-01-5 / **16d**: 121675-99-8 / **16e**: 121676-00-4 / **17a**: 121676-02-6 / **17b**: 121676-06-0 / **17c**: 121676-09-3 / **17d**: 121676-04-8 / **17e**: 121676-05-9 / **18a**: 121676-13-9 / **18b**: 121676-46-8 / **19**: 121676-14-0 / **20a**: 18971-94-3 / **20d**: 72436-72-7 / **21**: 121676-21-9 / **23a**: 121676-22-0 / **23b**: 121676-23-1 / **24a**: 121676-24-2 / **24b**: 121676-25-3 / **25a**: 121676-26-4 / **25b**: 121676-27-5 / **26a**: 121676-28-6 / **26b**: 121676-29-7 / **26c**: 121676-39-9 / **26e**: 121676-42-4 / **26f**: 121703-78-4 / **28a**: 121676-30-0 / **28b**: 121676-31-1 / **28c**: 121676-41-3 / **28e**: 121676-44-6 / **28f**: 121676-43-5 / **29a**: 121676-32-2 / **29b**:

121676-33-3 / **29g**: 121676-34-4 / **31a**: 68364-30-7 / **31c**: 121676-35-5 / **32b**: 121676-38-8 / **32c**: 121676-37-7 / **33**: 121676-40-2 / Cyclopentadien: 542-92-7 / Aziridin: 151-56-4 / Lithiumaziridid: 33734-99-5 / Lithiummethanthiolat: 35638-70-1 / 1,5-Didehydroquadracyclanen: 80188-24-5 / 2,3-Didehydroquadracyclanen: 121676-45-7

- <sup>1)</sup> Aus der *Dissertation* U. Heywang, Universität München, 1987.
- <sup>2)</sup> O. Baumgärtel, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2180.
- <sup>3)</sup> O. Baumgärtel, J. Harnisch, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain, J.-P. Declercq, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2205.
- <sup>4)</sup> S. von Norman, T. Butkowskyj-Walkiw, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 4813.
- <sup>5)</sup> K. Alder, G. Stein, *Liebigs Ann. Chem.* **525** (1936) 183.
- <sup>6)</sup> E. Bäuml, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 2600.
- <sup>7)</sup> D. Hermeling, H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* **96** (1984) 238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 233; D. Hermeling, H. J. Schäfer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1151.
- <sup>8)</sup> O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **490** (1931) 236.
- <sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> **12a**: G. F. Koser, S.-M. Yu, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 1755; siehe auch: G. Kaupp, H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **52** (1969) 956. — <sup>9b)</sup> **12d**: S. J. Cristol, R. L. Snell, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 5000; **80** (1958) 1950.
- <sup>10)</sup> Siehe z. B. S. Danishefsky, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 66.
- <sup>11)</sup> L. A. Paquette, K. H. Fuhr, S. Porter, J. Clardy, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 467.
- <sup>12)</sup> P. J. Graham, E. L. Buhle, N. Pappas, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 4658.
- <sup>13)</sup> I. Tabushi, K. Yamamura, J. Ueda, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 4039.
- <sup>14)</sup> G. W. Klumpp, M. Kool, M. Schakel, R. F. Schmitz, C. Boutkan, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 7065.
- <sup>15)</sup> G. W. Klumpp, M. Kool, A. H. Veeffkind, M. Schakel, R. F. Schmitz, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **102** (1983) 542.
- <sup>16)</sup> G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **105** (1986) 1.
- <sup>17)</sup> H. Irngartinger, R. Jahn, H. Rodewald, C. T. Kiers, H. Schenk, *Acta Crystallogr. Sect. C* **42** (1986) 847.
- <sup>18)</sup> R. Appel, M. Halstenberg in *Organophosphorus Reagents in Organic Chemistry* (J. I. G. Cadogan, Ed.), S. 387, Academic Press, London 1979.
- <sup>19)</sup> P. R. Story, S. R. Fahrenholtz, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 527, und dort zitierte Literatur.
- <sup>20)</sup> C. D. Smith, *Org. Synth.*, Coll. Vol. VI, **1988**, 962.
- <sup>21)</sup> P. G. Gassman, D. S. Patton, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 7276.
- <sup>22)</sup> F.-M. Simmross, P. Weyerstahl, *Synthesis* **1981**, 72.
- <sup>23)</sup> H. Bestian in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XI/2, S. 228, Thieme, Stuttgart 1977.
- <sup>24)</sup> E. W. Abel, M. A. Bennett, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3178.
- <sup>25)</sup> U. Szeimies-Seebach, A. Schöffler, R. Römer, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **114** (1981) 1767.
- <sup>26)</sup> F.-M. Simmross, P. Weyerstahl, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1089.

[180/89]

# Synthese von Sieben- und Achtring-anellierten Pyridinen durch „inverse“ intramolekulare Diels-Alder-Reaktion mit Trifluormethyl-substituierten 1,2,4-Triazinen

Rainer John und Gunther Seitz\*

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Marburg,  
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 14. Juni 1989

**Key Words:** 1,2,4-Triazines / Dienophiles, side-chain / [4 + 2] Cycloaddition / Pyrido[2,3-*e*]-1,4-diazepines / Pyrido[2,3-*b*]-1,5-diazocines

## Synthesis of Seven- and Eight-Membered Ring-Annulated Pyridines by "Inverse" Intramolecular Diels-Alder Reaction with Trifluoromethyl-Substituted 1,2,4-Triazines

Intramolecular [4 + 2] cycloaddition reactions with inverse electron demand of trifluoromethyl-substituted 1,2,4-triazines carrying 7- or 8-membered  $\omega$ -alkyne side-chain dienophiles (**3**,

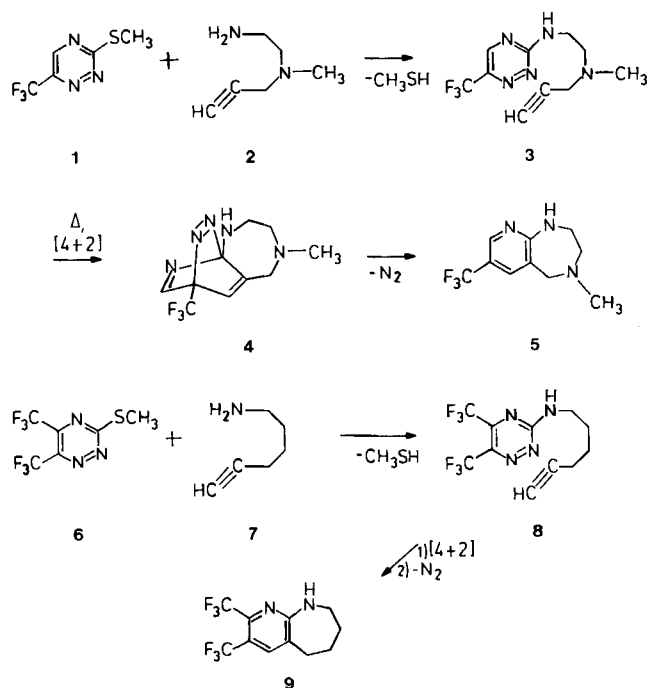
**8**, **12**) lead to the synthesis of bicyclic pyridines with annulated heterocyclic seven- (**5**, **9**, **13**–**15**) or eight-membered rings (**19**, **22**, **23**, **26**).

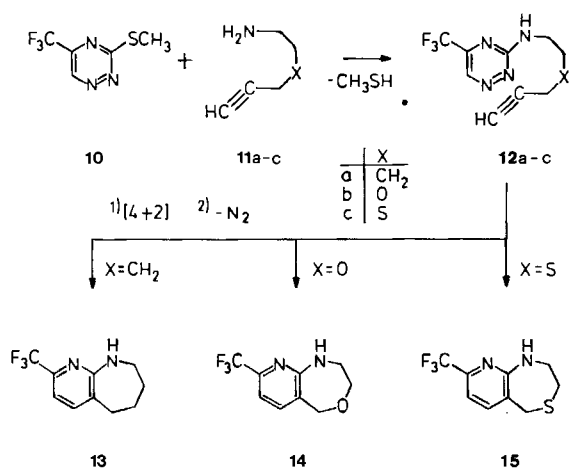
Bimolekulare [4 + 2]-Cycloadditionen mit inversem Elektronenbedarf (LUMO-Dien/HOMO-Dienophil-kontrolliert) haben im vergangenen Jahrzehnt weites Interesse gefunden, so daß die breite Palette an Synthesemöglichkeiten auf vielfältige Weise erweitert werden konnte<sup>1)</sup>. Auch die intramolekulare Variante dieser eleganten Synthesemethode ist in den letzten Jahren von uns und anderen intensiv untersucht worden und hat zu einer Vielzahl anellierter Stickstoffheterocyclen geführt, blieb aber bisher im wesentlichen auf die Darstellung kondensierter 5- und 6-Ringsysteme beschränkt<sup>2–5)</sup>.

Wir berichten hier über die Erweiterung dieses Synthesepinzips auf die Darstellung von Siebenringssystemen wie **5**, **9**, **13**–**15** und Achtringverbindungen wie **19**, **22**, **23**, **26**.

Als Edukt zur Synthese des in 7-Position mit einer Trifluormethylgruppe substituierten 1*H*-Pyrido[2,3-*e*]-1,4-diazepins **5** diente das bisher unbekannte Triazin **1**<sup>6)</sup>. Dieses besitzt in der Methylthio-Funktion eine gute Fluchtgruppe, die sich durch das aus *N*-Methylpropargylamin und (2-Bromethyl)ammoniumbromid leicht zugängliche  $\omega$ -Alkinyldiamin **2**<sup>7)</sup> glatt austauschen läßt. Das mit 64% Ausbeute erhaltene, mit Seitenkettendienophil versehene Triazin **3** reagiert in siedendem Diphenylether im Sinne einer intramolekularen [4 + 2]-Cycloaddition vermutlich zu **4**, das instabil ist und durch rasche N<sub>2</sub>-Eliminierung den kristallinen Triazabicyclus **5** liefert. Auf analogem Wege läßt sich das zweifach Trifluormethyl-substituierte Triazin **6** durch das  $\omega$ -Aminoalkin **7** mit einem geeigneten Seitenkettendienophil versehen. Durch zweitägiges Erhitzen in Nitrobenzol kann **8** nach [4 + 2]-Cycloaddition und sich anschließender N<sub>2</sub>-Eliminierung mit 80% Ausbeute in das Pyrido[2,3-*b*]azepin **9** umgewandelt werden.

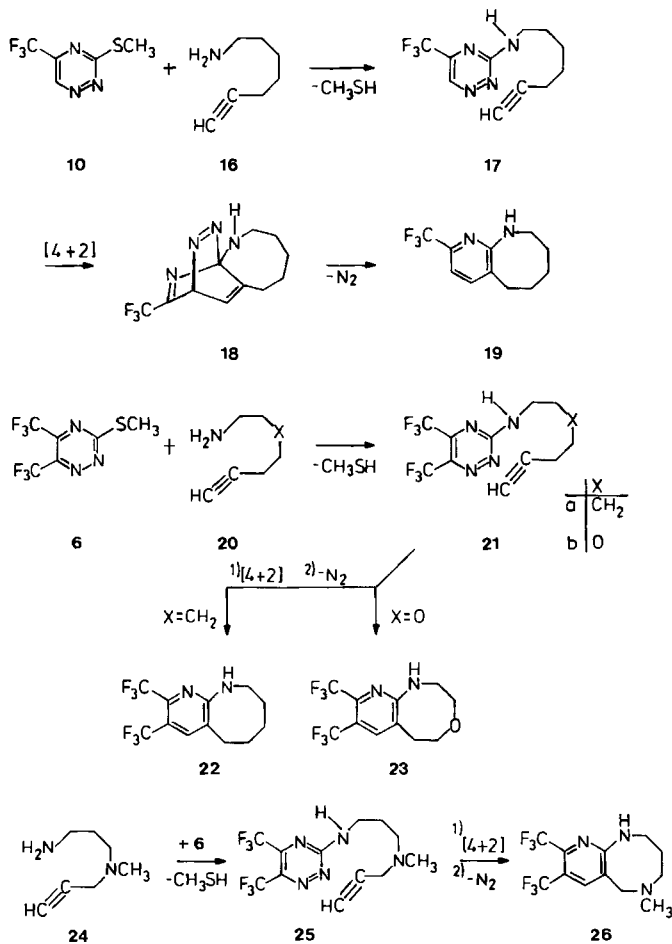
Auch das in 5-Position durch eine Trifluormethylgruppe aktivierte Triazin **10** reagiert mit verschiedenen Seitenkettendienophilen wie **11a**–**c** (a: X = CH<sub>2</sub>; b: X = O; c: X = S) nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus unter Verlust der Methylthio-Funktion zu den Diels-Alder-Vorstufen **12a**–**c** und veranschaulicht die Variationsbreite des hier beschriebenen Synthesepinzips. Durch zweitägiges Erhitzen von **12a** in Nitrobenzol läßt sich das bekannte Pyrido[2,3-*b*]azepin **13**<sup>7)</sup> mit 68% Ausbeute gewinnen. Ähnlich gute Ausbeuten erzielt man bei den Synthesen des Pyrido[2,3-*e*][1,4]oxepins **14** und -[1,4]thiazepins **15**, wenn man die mit entsprechenden Seitenkettendienophilen versehenen Triazine **12b** und **c** in Diphenylether auf 220°C erhitzt.





Die unerwartet hohen Ausbeuten bei der Darstellung von mit Siebenringheterocyclen anellierten Pyridinen ermutigte uns, das Seitenkettendienophil um ein weiteres Glied zu verlängern, um zu bisher unbekanntem, mit einem Achtring kondensierten Pyridinsystemen zu gelangen. Das Experiment bestätigte, daß auch bei dieser Kettenlänge die für die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion typische „entropische Hilfestellung“ noch wirksam ist, die Ausbeuten der isolierten Heterobicyclen sind z. T. jedoch deutlich geringer.

Zur Gewinnung der mit einem stickstoffhaltigen, achtgliedrigen Seitenkettendienophil versehenen Vorstufe 17 ließen



wir das gut zugängliche Triazin 10<sup>6</sup> mit  $\omega$ -Aminoheptin 16 reagieren. Dabei wird erwartungsgemäß die Methylthio-Funktion nucleophil aus 10 verdrängt; das gewünschte Triazin 17 erhält man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung mit 58% Ausbeute. Bei trockenem Erhitzen unter Argon auf 290°C erfolgt [4+2]-Cycloaddition zu 18, das unter den drastischen Reaktionsbedingungen rasch N<sub>2</sub> eliminiert; dabei entsteht das gewünschte Pyrido[2,3-*b*]azocin 19 (Ausbeute 13%). Bessere Ausbeuten an bicyclischen Achtringssystemen lassen sich mit dem zweifach Trifluormethylsubstituierten Triazin 6 erzielen. Die Umsetzung mit den  $\omega$ -Alkynylaminen 20a (X = CH<sub>2</sub>), 20b (X = O) oder 24 führt zu den Vorstufen 21a, 21b bzw. 25, die beim Erhitzen in Diphenylether im Sinne der gewünschten intramolekularen [4+2]-Cycloaddition reagieren. Nach N<sub>2</sub>-Eliminierung lassen sich das Pyrido[2,3-*b*]azocin 22 und das Pyrido[2,3-*e*][1,4]oxazocin 23 mit über 50%, das Pyrido[2,3-*b*]-1,5-diazocin 26 mit 27% Ausbeute gewinnen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir vielmals für großzügige finanzielle Unterstützung, der *Kali Chemie AG* und der *Bayer AG* für wertvolle Chemikalienspenden.

### Experimenteller Teil

IR-Spektren: Geräte 257 und 398 der Fa. Perkin-Elmer. — NMR-Spektren (TMS als interner Standard): Geräte T 60 und XL 100 der Fa. Varian sowie INM-FX 100 und GX 400 der Fa. Jeol. — Massenspektren: Geräte Vacuum Generators 7070 (70 eV). — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz-Heiztischmikroskop Hm-Lux.

*Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Triazine 3, 12a–c und 17:* Eine Lösung von 1.95 g (10 mmol) 1 bzw. 10 in 40 ml trockenem Benzol versetzt man tropfenweise mit einer Lösung von 30 mmol der Alkynylamine 2, 11a–c bzw. 16 in 10 ml trockenem Benzol. Man erhitzt 4 d unter Rückfluß und reinigt den nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Säule 40 cm × 2.5 cm). Die nach Entfernen der Fließmittel zurückbleibenden Öle bzw. Feststoffe wurden ohne Charakterisierung weiter umgesetzt. 3: Fließmittel Dichlormethan/Essigsäure-ethylester (1:1), Ausb. 1.65 g (64%); 12a: Fließmittel Dichlormethan, Ausb. 1.4 g (57%); 12b: Fließmittel Dichlormethan/Diethylether (3:1), Ausb. 2.0 g (81%); 12c: Fließmittel Dichlormethan/Diethylether (3:1), Ausb. 1.9 g (73%); 17: Fließmittel Dichlormethan, Ausb. 1.5 g (58%).

*Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Triazine 8, 21a, b und 25:* Zu einer Lösung von 1.32 g (5.0 mmol) 6 in 50 ml trockenem Chloroform tropft man eine Lösung von je 10 mmol der Alkynylamine 7, 20a, 20b bzw. 24 in je 10 ml trockenem Chloroform, erhitzt 8 h unter Rückfluß, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und reinigt das jeweilige Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Säule 40 cm × 2.5 cm). Die nach Entfernen des Fließmittels erhaltenen gelben Öle bzw. Feststoffe werden ohne eingehende Charakterisierung weiter umgesetzt. 8: Fließmittel Dichlormethan, Ausb. 0.92 g (59%); 21a: Fließmittel Dichlormethan, Ausb. 1.2 g (74%); 21b: Fließmittel Dichlormethan, Ausb. 1.3 g (79%); 25: Fließmittel Dichlormethan/Essigsäure-ethylester (1:1), Ausb. 1.4 g (82%).

*2,3,4,5-Tetrahydro-4-methyl-7-(trifluormethyl)-1H-pyrido[2,3-*e*]-[1,4]diazepin (5):* Eine Lösung von 1.5 g (5.8 mmol) 3 in 10 ml Diphenylether erhitzt man unter Stickstoff 1 d auf 220°C und trennt

Produkt und Lösungsmittel säulenchromatographisch an Kieselgel (Säule 40 cm × 2.5 cm) mit Dichlormethan/Methanol (12:1) als Elutionsmittel. Dabei wird zunächst Diphenylether, dann **5** eluiert. Ausb. 600 mg (45%) blaßbeige Nadeln, Schmp. 105 °C (*n*-Hexan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3260 \text{ cm}^{-1}$ , 3060, 2950, 1615, 1535, 1180, 1140, 1115, 1105. — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 252 nm (4.03), 293 (3.64). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.26 (s; 1H, 8-H), 7.54 (s; 1H, 6-H), 5.49 (bs; 1H, NH), 3.66 (s; 2H, 5-H), 3.31 (m; 2H), 2.88 (m; 2H), 2.45 (s; 3H;  $\text{NCH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 163.8 (s; C-9a), 144.1 (d; C-8,  $J_{\text{CH}} = 180 \text{ Hz}$ ), 135.7 (d; C-6,  $J_{\text{CH}} = 160 \text{ Hz}$ ), 124.3 (q;  $\text{CF}_3$ ,  $J_{\text{CF}} = 270 \text{ Hz}$ ), 120.6 (s; C-5a), 118.0 (q; C-7,  $^2J_{\text{CF}} = 34 \text{ Hz}$ ), 60.5 (t; C-5,  $J_{\text{CH}} = 134 \text{ Hz}$ ), 58.5 (t; C-3,  $J_{\text{CH}} = 133 \text{ Hz}$ ), 44.3 (q;  $\text{NCH}_3$ ,  $J_{\text{CH}} = 134 \text{ Hz}$ ), 43.91 (t; C-2,  $J_{\text{CH}} = 136 \text{ Hz}$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 231 (48,  $\text{M}^+$ ), 187 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_3$  (231.2) Ber. C 51.95 H 5.23 N 18.17  
Gef. C 52.07 H 5.23 N 18.35

*2,3,4,5-Tetrahydro-7,8-bis(trifluormethyl)-1H-pyrido[2,3-b]jaze-pin* (**9**): Eine Lösung von 920 mg (3.0 mmol) **8** in 3 ml Nitrobenzol erhitzt man unter Stickstoff 2 d unter Rückfluß und trennt Produkt und Lösungsmittel säulenchromatographisch an Kieselgel (Säule 40 cm × 2.5 cm). Mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:2) wird zunächst Nitrobenzol eluiert, durch Polaritätserhöhung des Elutionsmittels bis zu einem Verhältnis Dichlormethan/*n*-Hexan (1:1) anschließend **9**. Ausb. 686 mg (80%) farblose, nadelförmige Kristalle, Schmp. 93 °C (*n*-Hexan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3340 \text{ cm}^{-1}$ , 2940, 1610, 1575, 1530, 1140, 1115. — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 255 nm (4.08), 301 (3.55). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.64 (s; 1H, 6-H), 5.35 (bs; 1H, NH), 3.30 (m; 2H, 2-H), 2.82 (m; 2H, 5-H), 1.87 (m; 4H,  $\text{CH}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 162.0 (s; C-9a), 141.6 (q; C-8,  $^2J_{\text{CF}} = 36 \text{ Hz}$ ), 138.1 (d; C-6,  $J_{\text{CH}} = 168 \text{ Hz}$ ), 125.7 (s; C-5a), 123.0 (q;  $\text{CF}_3$  an C-8,  $J_{\text{CF}} = 272 \text{ Hz}$ ), 120.6 (q;  $\text{CF}_3$  an C-7,  $J_{\text{CF}} = 275 \text{ Hz}$ ), 114.9 (q; C-7,  $^2J_{\text{CF}} = 34 \text{ Hz}$ ), 44.6 (t; C-2,  $J_{\text{CH}} = 137 \text{ Hz}$ ), 32.8 (t; C-5,  $J_{\text{CH}} = 132 \text{ Hz}$ ), 29.0 (t; C-3,  $J_{\text{CH}} = 128 \text{ Hz}$ ), 25.5 (t; C-4,  $J_{\text{CH}} = 129 \text{ Hz}$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 284 (100,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2$  (284.2) Ber. C 46.49 H 3.55 N 9.86  
Gef. C 46.32 H 3.56 N 9.72

*2,3,4,5-Tetrahydro-8-(trifluormethyl)-1H-pyrido[2,3-b]azepin* (**13**): Eine Lösung von 1.2 g (5.0 mmol) **12a** in 5 ml Nitrobenzol erhitzt man unter Stickstoff 2 d unter Rückfluß und trennt Produkt und Lösungsmittel säulenchromatographisch an Kieselgel (Säule 40 cm × 2.5 cm) mit Dichlormethan als Eluens. Dabei wird zunächst Nitrobenzol, dann **13** eluiert. Ausb. 730 mg (68%) farblose Kristalle, Schmp. 134 °C (*n*-Hexan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3360 \text{ cm}^{-1}$ , 3080, 2940, 1600, 1580, 1480, 1175, 1120. — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 248 nm (3.95), 300 (3.57). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.42 (d; 1H, 6-H,  $^3J = 7.4 \text{ Hz}$ ), 7.02 (d; 1H, 7-H,  $^3J = 7.4 \text{ Hz}$ ), 4.95 (bs; 1H, NH), 3.21 (m; 2H, 2-H), 2.75 (m; 2H, 5-H), 1.95–1.71 (m; 4H,  $\text{CH}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 161.9 (s; C-9a), 143.7 (q; C-8,  $^2J_{\text{CF}} = 34 \text{ Hz}$ ), 139.2 (d; C-6,  $J_{\text{CH}} = 160 \text{ Hz}$ ), 128.7 (s; C-5a), 121.6 (q;  $\text{CF}_3$ ,  $J_{\text{CF}} = 273 \text{ Hz}$ ), 111.7 (d; C-7,  $J_{\text{CH}} = 168 \text{ Hz}$ ), 45.6 (t; C-2,  $J_{\text{CH}} = 135 \text{ Hz}$ ), 33.8 (t; C-5,  $J_{\text{CH}} = 128 \text{ Hz}$ ), 29.9 (t; C-3,  $J_{\text{CH}} = 125 \text{ Hz}$ ), 25.9 (t; C-4,  $J_{\text{CH}} = 127 \text{ Hz}$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 216 (100,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2$  (216.2) Ber. C 55.55 H 5.13 N 12.96  
Gef. C 55.76 H 5.30 N 13.04

*1,2,3,5-Tetrahydro-8-(trifluormethyl)pyrido[2,3-e][1,4]oxazepin* (**14**): Eine Lösung von 1.5 g (6.1 mmol) **12b** in 10 ml Diphenylether erhitzt man unter Stickstoff 1 d auf 230 °C und trennt Produkt und Lösungsmittel säulenchromatographisch an Kieselgel (Säule 40 cm × 2.5 cm) mit Dichlormethan als Eluens. Dabei wird zunächst Diphenylether, dann **14** eluiert. Ausb. 850 mg (64%) farblose Kristalle. Schmp. 59 °C (*n*-Hexan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3300 \text{ cm}^{-1}$ ,

3020, 2960, 2860, 1605, 1520, 1485, 1440, 1180, 1120, 1090. — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 246 nm (4.04), 299 (3.56). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.51 (d; 1H, 6-H,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ ), 7.09 (d; 1H, 7-H,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ ), 5.35 (bs; 1H, NH), 4.58 (s; 2H, 5-H), 3.86 (m; 2H, 3-H), 3.29 (m; 2H, 2-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 161.2 (s; C-9a), 145.3 (q; C-8,  $^2J_{\text{CF}} = 34 \text{ Hz}$ ), 138.2 (d; C-6,  $J_{\text{CH}} = 161 \text{ Hz}$ ), 125.8 (s; C-5a), 121.4 (q;  $\text{CF}_3$ ,  $J_{\text{CF}} = 274 \text{ Hz}$ ), 111.6 (d; C-7,  $J_{\text{CH}} = 169 \text{ Hz}$ ), 72.8 (t; C-5,  $J_{\text{CH}} = 143 \text{ Hz}$ ), 72.2 (t; C-3,  $J_{\text{CH}} = 143 \text{ Hz}$ ), 47.4 (t; C-2,  $J_{\text{CH}} = 136 \text{ Hz}$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 218 (100,  $\text{M}^+$ ).  $\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$  (218.2) Ber. C 49.55 H 4.16 N 12.84  
Gef. C 49.52 H 4.23 N 12.76

*1,2,3,5-Tetrahydro-8-(trifluormethyl)pyrido[2,3-e][1,4]thiazepin* (**15**): Eine Lösung von 920 mg (3.5 mmol) **12c** in 10 ml Diphenylether erhitzt man unter Stickstoff 6 h auf 220 °C und arbeitet wie für **14** beschrieben auf. Ausb. 0.51 g (62%) farblose Kristalle, Schmp. 93 °C (*n*-Hexan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ , 2920, 1600, 1515, 1290, 1210, 1185, 1130. — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 248 nm (3.93), 301 (3.60). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.46 (d; 1H, 6-H,  $^3J = 7.34 \text{ Hz}$ ), 7.10 (d; 1H, 7-H,  $^3J = 7.34 \text{ Hz}$ ), 5.08 (bs; 1H, NH), 3.75 (s; 2H, 5-H), 3.53 (m, 2H, 3-H), 2.96–2.93 (m; 2H, 2-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 161.2 (s; C-9a), 144.5 (q; C-8,  $^2J_{\text{CF}} = 34 \text{ Hz}$ ), 138.5 (d; C-6,  $J_{\text{CH}} = 160 \text{ Hz}$ ), 128.7 (s; C-5a), 121.4 (q;  $\text{CF}_3$ ,  $J_{\text{CF}} = 274 \text{ Hz}$ ), 112.6 (d; C-7,  $J_{\text{CH}} = 167 \text{ Hz}$ ), 47.0 (t; C-5,  $J_{\text{CH}} = 140 \text{ Hz}$ ), 33.8 (t;  $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{CH}} = 139 \text{ Hz}$ ), 33.6 (t;  $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{CH}} = 136 \text{ Hz}$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 234 (77,  $\text{M}^+$ ), 187 (100).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_2\text{S}$  (234.2) Ber. C 46.15 H 3.87 N 11.96  
Gef. C 46.05 H 3.83 N 11.98

*1,2,3,4,5,6-Hexahydro-9-(trifluormethyl)pyrido[2,3-b]azocin* (**19**): 1.1 g (4.3 mmol) **17** werden unter Argon 3 h auf 290 °C erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mehrmals mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Säule 40 cm × 2.5 cm, Elutionsmittel Dichlormethan) gereinigt. Ausb. 130 mg (13%) farblose Kristalle, Schmp. 77 °C (*n*-Hexan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3330 \text{ cm}^{-1}$ , 3010, 2930, 1600, 1530, 1435, 1170, 1125, 1100. — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 257 nm (4.13), 318 (3.64). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.20 (d; 1H, 7-H,  $^3J = 7.33 \text{ Hz}$ ), 6.80 (d; 1H, 8-H,  $^3J = 7.33 \text{ Hz}$ ), 5.27 (bs; 1H, NH), 3.66 (m; 2H, 2-H), 3.00 (t; 2H, 6-H,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ ), 1.83 (m; 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.62 (m; 2H,  $\text{CH}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 159.8 (s; C-10a), 144.2 (q; C-9,  $^2J_{\text{CF}} = 34 \text{ Hz}$ ), 140.9 (d; C-7,  $J_{\text{CH}} = 159 \text{ Hz}$ ), 122.4 (s; C-6a), 121.7 (q;  $\text{CF}_3$ ,  $J_{\text{CF}} = 274 \text{ Hz}$ ), 108.8 (d; C-8,  $J_{\text{CH}} = 168 \text{ Hz}$ ), 42.4 (t; C-2,  $J_{\text{CH}} = 136 \text{ Hz}$ ), 32.2 (t;  $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{CH}} = 127 \text{ Hz}$ ), 31.7 (t;  $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{CH}} = 126 \text{ Hz}$ ), 29.5 (t;  $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{CH}} = 126 \text{ Hz}$ ), 21.1 (t;  $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{CH}} = 125 \text{ Hz}$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 230 (74,  $\text{M}^+$ ), 187 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2$  (230.2) Ber. C 57.39 H 5.69 N 12.17  
Gef. C 57.31 H 5.79 N 12.26

*1,2,3,4,5,6-Hexahydro-8,9-bis(trifluormethyl)pyrido[2,3-b]azocin* (**22**): Eine Lösung von 850 mg (2.6 mmol) **21a** in 10 ml Diphenylether erhitzt man unter Stickstoff 2 d auf 230 °C und trennt Produkt und Lösungsmittel säulenchromatographisch an Kieselgel (Säule 40 cm × 2.5 cm) mit Dichlormethan/*n*-Hexan (4:1) als Eluens. Dabei wird zunächst Diphenylether, dann **22** eluiert. Ausb. 400 mg (52%) farblose Kristalle, Schmp. 124 °C (*n*-Hexan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3300 \text{ cm}^{-1}$ , 2930, 2860, 1610, 1545, 1410, 1140, 1110. — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 270 nm (4.22), 313 (3.58). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.46 (s; 1H, 7-H), 5.78 (bs; 1H, NH), 3.72 (m; 2H, 2-H), 3.04 (t; 2H, 6-H,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ ), 1.72 (m; 6H,  $\text{CH}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 160.4 (s; C-10a), 142.0 (q; C-9,  $^2J_{\text{CF}} = 36 \text{ Hz}$ ), 139.8 (d; C-7,  $J_{\text{CH}} = 162 \text{ Hz}$ ), 123.2 (q;  $\text{CF}_3$  an C-9,  $J_{\text{CF}} = 272 \text{ Hz}$ ), 120.6 (q;  $\text{CF}_3$  an C-8,  $J_{\text{CF}} = 274 \text{ Hz}$ ), 120.6 (s; C-6a), 112.5 (q; C-8,  $^2J_{\text{CF}} = 34 \text{ Hz}$ ), 42.1 (t; C-2,  $J_{\text{CH}} = 136 \text{ Hz}$ ), 31.9 (t;  $\text{CH}_2$ ,

$J_{\text{CH}} = 128 \text{ Hz}$ , 31.5 (t;  $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{CH}} = 125 \text{ Hz}$ ), 29.3 (t;  $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{CH}} = 127 \text{ Hz}$ ), 20.8 (t;  $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{CH}} = 125 \text{ Hz}$ ). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 298 (50,  $\text{M}^+$ ), 255 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2$  (298.2) Ber. C 48.33 H 4.06 N 9.39  
Gef. C 48.50 H 4.24 N 9.40

**2,3,5,6-Tetrahydro-8,9-bis(trifluormethyl)-1H-pyrido[2,3-e]-[1,4]oxazocin (23)**: Eine Lösung von 1.2 g (3.6 mmol) **21b** in 10 ml Diphenylether erhitzt man unter Stickstoff 1 d auf 235°C und trennt Produkt und Lösungsmittel säulenchromatographisch an Kieselgel (Säule 40 cm × 2.5 cm). Mit Dichlormethan wird zunächst Diphenylether, mit Diethylether/Dichlormethan (10:1) **23** eluiert. Ausb. 550 mg (51%) farblose Kristalle, Schmp. 168°C (*n*-Hexan). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3360 \text{ cm}^{-1}$ , 2960, 2870, 1610, 1540, 1135, 1115, 1090. – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 268 nm (4.23), 308 (3.58). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.50 (s; 1H, 7-H), 5.69 (bs; 1H, NH), 4.03–3.69 (m; 6H,  $\text{CH}_2$ ), 3.16 (t; 2H, 6-H,  $^3J = 6.5 \text{ Hz}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 160.7 (s; C-10a), 142.5 (q; C-9,  $^2J_{\text{CF}} = 36 \text{ Hz}$ ), 139.6 (d; C-7,  $J_{\text{CH}} = 162 \text{ Hz}$ ), 123.2 (q;  $\text{CF}_3$  an C-9,  $J_{\text{CF}} = 272 \text{ Hz}$ ), 120.6 (q;  $\text{CF}_3$  an C-8,  $J_{\text{CF}} = 275 \text{ Hz}$ ), 118.6 (s; C-6a), 113.4 (q; C-8,  $^2J_{\text{CF}} = 35 \text{ Hz}$ ), 72.4 (t; C-3,  $J_{\text{CH}} = 141 \text{ Hz}$ ), 69.6 (t; C-5,  $J_{\text{CH}} = 145 \text{ Hz}$ ), 44.2 (t; C-2,  $J_{\text{CH}} = 136 \text{ Hz}$ ), 35.4 (t; C-6,  $J_{\text{CH}} = 128 \text{ Hz}$ ). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 300 (47,  $\text{M}^+$ ), 269 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$  (300.2) Ber. C 44.01 H 3.36 N 9.33  
Gef. C 43.80 H 3.36 N 9.27

**1,2,3,4,5,6-Hexahydro-5-methyl-8,9-bis(trifluormethyl)pyrido[2,3-b]-1,5-diazocin (26)**: Eine Lösung von 1.3 g (3.8 mmol) **25** in 10 ml Diphenylether erhitzt man unter Stickstoff 2 d auf 220°C und trennt Produkt und Solvens säulenchromatographisch an Kieselgel (Säule 40 cm × 2.5 cm). Mit Dichlormethan/Methanol (12:1) als Eluens wird primär Diphenylether, dann **26** eluiert. Ausb. 320 mg (27%) beige Nadelchen, Schmp. 138°C (*n*-Hexan). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3200 \text{ cm}^{-1}$ , 3020, 2950, 2840, 1605, 1545, 1290, 1275, 1160, 1145, 1110. – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 267 nm (4.17), 314 (3.54). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.56 (s; 1H, 7-H), 6.05 (bs; 1H, NH), 4.06 (s; 2H, 6-H), 3.73 (m; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.73 (m; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.41 (s; 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.02 (m; 2H,  $\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 160.4 (s; C-10a), 143.4 (q; C-9,  $^2J_{\text{CF}} = 36 \text{ Hz}$ ), 141.7 (d;

C-7,  $J_{\text{CH}} = 162 \text{ Hz}$ ), 123.1 (q;  $\text{CF}_3$  an C-9,  $J_{\text{CF}} = 272 \text{ Hz}$ ), 120.5 (q;  $\text{CF}_3$  an C-8,  $J_{\text{CF}} = 275 \text{ Hz}$ ), 115.3 (s; C-6a), 112.4 (q; C-8,  $^2J_{\text{CF}} = 35 \text{ Hz}$ ), 56.6 (t; C-6,  $J_{\text{CH}} = 137 \text{ Hz}$ ), 48.7 (t; C-4,  $J_{\text{CH}} = 138 \text{ Hz}$ ), 43.5 (q;  $\text{NCH}_3$ ,  $J_{\text{CH}} = 133 \text{ Hz}$ ), 41.4 (t; C-2,  $J_{\text{CH}} = 137 \text{ Hz}$ ), 28.7 (t;  $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{CH}} = 127 \text{ Hz}$ ). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 313 (100,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{N}_3$  (313.2) Ber. C 46.01 H 4.18 N 13.41  
Gef. C 46.10 H 4.26 N 13.55

#### CAS-Registry-Nummern

1: 122115-93-9 / 2: 122115-94-0 / 3: 122115-95-1 / 5: 122115-96-2 / 6: 120943-60-4 / 7: 15252-45-6 / 8: 122115-97-3 / 9: 122115-98-4 / 10: 122115-99-5 / 11a: 15252-45-6 / 11b: 122116-12-5 / 11c: 75606-28-9 / 12a: 122116-00-1 / 12b: 122116-13-6 / 12c: 122144-61-0 / 13: 122116-01-2 / 14: 122116-02-3 / 15: 122116-03-4 / 16: 14502-42-2 / 17: 122116-04-5 / 19: 122116-05-6 / 20a: 14502-42-2 / 20b: 122116-14-7 / 21a: 122116-06-7 / 21b: 122116-15-8 / 22: 122116-07-8 / 23: 122116-08-9 / 24: 122116-09-0 / 25: 122116-10-3 / 26: 122116-11-4

- 1) Neuere Zusammenfassungen: D. L. Boger, *Tetrahedron* **39** (1983) 2869; *Chem. Rev.* **86** (1986) 781; E. G. Kovalev, I. Ya. Postovskii, G. L. Rustinov, I. L. Shegal, *Khim. Geterosykl. Soedin* **1981**, 1462; J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92** (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 779; P. Welzel, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **31** (1983) 524; H. Neunhoeffer in A. R. Katritzky, C. W. Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, (A. R. Katritzky, C. W. Rees, Eds.), Bd. 3, S. 531 und 385, Pergamon Press, Oxford 1984; D. L. Boger, S. M. Weinreb, *Hetero Diels Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, Inc., New York 1987.
- 2) Neuere Zusammenfassungen: E. Ciganek in *Organic Reactions*, (R.M. Joyce, Ed.), Bd. 32, S. 1, Wiley, New York 1984; G. Brieger, J. N. Bennet, *Chem Rev.* **80** (1980) 63.
- 3) G. Seitz, L. Gorge, S. Dietrich, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 4355.
- 4) Übersicht: E. C. Taylor, *Bull. Chem. Soc. Belg.* **97** (1988) 599.
- 5) Zur ersten Synthese Siebenring-anellierter Pyridine und Pyridazine mittels IMDA-Reaktion s. G. Seitz, S. Dietrich, L. Gorge, J. Richter, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 2747.
- 6) Geplante Dissertation R. John, Univ. Marburg, 1990; vgl. auch G. Seitz, R. John, *Chemiker-Ztg.* **112** (1988) 243.
- 7) G. Seitz, R. John, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **322** (1989), im Druck.

[182/89]

Thermolabile Kohlenwasserstoffe, 30<sup>1)</sup>

## Thermische Stabilität und Bildungsenthalpie von 1,1,2,2- und 1,1,1,2-Tetraphenylethan. – Die Stabilisierungsenergien von Benzhydryl- und Triphenylmethyl-Radikalen

Hans-Dieter Beckhaus, Barbara Dogan, Jürgen Schaezter, Siegrid Hellmann und Christoph Ruchardt\*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg, Albertstraße 21, D-7800 Freiburg i.Br. (F.R.G.)

Eingegangen am 14. Juni 1989

**Key Words:** Bond cleavage, C–C, kinetics of / Heats of combustion / Heats of sublimation / Radicals, stability of

### Thermolabile Hydrocarbons, 30<sup>1)</sup>. – Thermal Stability and Heat of Formation of 1,1,2,2- and 1,1,1,2-Tetraphenylethane. – Energy of Stabilisation of Benzhydryl and Triphenylmethyl Radicals

Heats of combustion of symmetrical (**3**) and unsymmetrical tetraphenylethane (**4**) were determined by combustion calorimetry:  $\Delta H_c^0(\text{c})$  (**3**) =  $-3249.5 \pm 0.8$ ; (**4**) =  $-3252.0 \pm 0.6$  kcal/mol. Enthalpies of sublimation of **3** ( $\Delta H_{\text{sub},298\text{K}}^0 = 32.7$  kcal/mol) and **4** (31.7 kcal/mol) were obtained from vapour-pressure-temperature relations, which were determined by a gas-saturation method. The resulting heats of formation  $\Delta H_f^0(\text{g})$  (**3**) =  $85.4 \pm 1.3$  and  $\Delta H_f^0(\text{g})$  (**4**) =  $87.3 \pm 0.8$  kcal/mol correspond to low strain energies:  $H_s$  (**3**) = 1.5 and  $H_s$  (**4**) = 4.6 kcal/mol. The thermolysis reactions above 200°C in solution with thiophenol as a scavenger are clean first order processes. The following activation parameters are obtained from kinetic measurements:  $\Delta H^\ddagger$  (**3**) =  $47.3 \pm 0.3$ , (**4**) =  $45.0 \pm 0.3$  kcal/

mol,  $\Delta S^\ddagger$  (**3**) =  $12.8 \pm 0.5$  and (**4**) =  $14.0 \pm 0.6$  e.u. From the presented thermodynamic and kinetic data the stabilisation energies of the benzhydryl (**1**) and the trityl radical (**2**) have been derived by comparison with the corresponding data for the alkanes **7** and **9**. As a result **1** is stabilised by  $12.9 \pm 0.9$  and **2** by  $20.0 \pm 1.7$  kcal/mol, compared with a secondary or tertiary alkyl radical, respectively. Thus the substituent effect of two (or three) phenyl rings in **1** (or **2**) is smaller than twice (or thrice) the value for one phenyl group<sup>14)</sup>:  $7.8 \pm 2.0$  for a secondary and  $8.4 \pm 1.2$  kcal/mol for a tertiary benzyl radical. This can be explained by steric repulsion between the phenyl rings and steric inhibition of resonance.

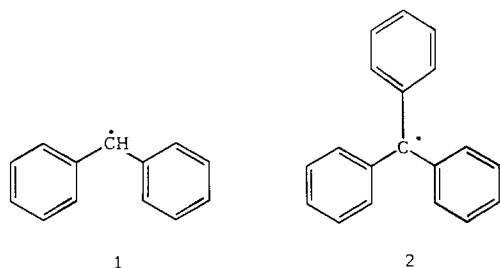
Fortschritte in der Kenntnis der Chemie freier Radikale erwartet man von der quantitativen Bestimmung der Substituenteneinflüsse auf die Stabilität von Kohlenstoffradikalen<sup>2)</sup>. Dabei kommt der Frage nach der Additivität der Wirkung mehrerer Substituenten auf ein Radikalzentrum in jüngster Zeit besondere Bedeutung zu<sup>2–5)</sup>. In diesem Zusammenhang gewinnt das klassische Problem der Stabilisierung mehrfach phenylsubstituierter Radikale, des Benzhydryl- (**1**) und Tritylradikals (**2**), neue Aktualität. ESR-spektroskopische Befunde<sup>6,7)</sup> und semiempirische MO-Berechnungen<sup>8,9)</sup> zeigen, daß die Resonanz mit der Zahl der Phenylringe nicht proportional zunimmt. Dies könnte man einerseits einer Konkurrenz der Substituenten bei der Verteilung der Spindichte zuschreiben oder, andererseits, einer sterischen Behinderung der Resonanz durch Verdrillung der Phenylringe infolge Abstoßung zwischen den *ortho*-H-Atomen.

Bei **2** wurde eine solche Verdrillung durch Röntgenstrukturanalysen<sup>10)</sup> an Derivaten nachgewiesen. Quantitative Aussagen über die Auswirkung beider Effekte auf die Stabilität von **1** und **2** sind bisher noch uneinheitlich, und es fehlt an Meßwerten<sup>11–13)</sup>.

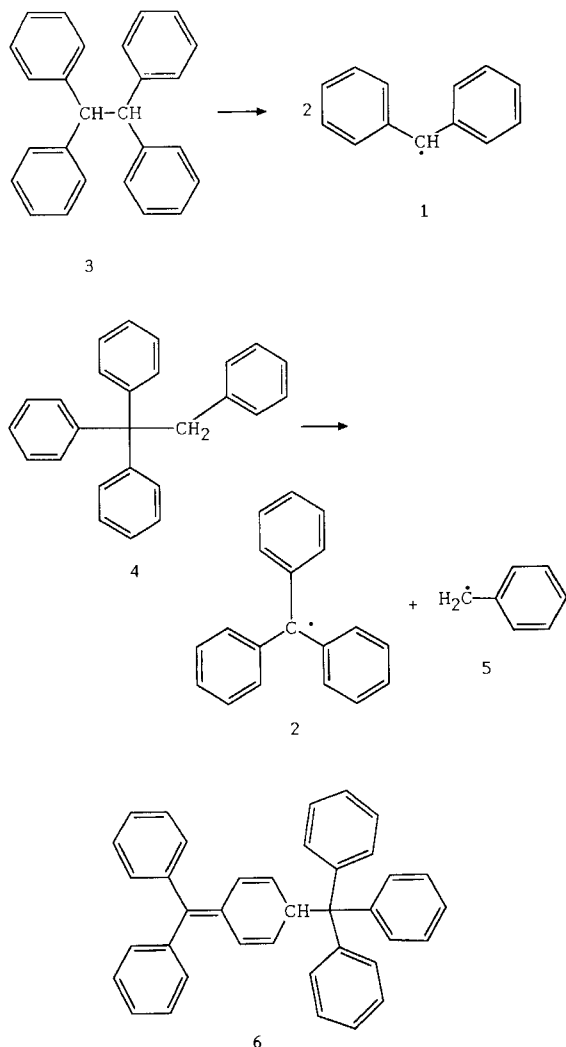
Unter den verschiedenen Bildungsreaktionen zur Messung der Stabilität von Kohlenstoffradikalen hat sich die Thermolyse geeignet substituierter Ethane bewährt<sup>14)</sup>. Die thermische Stabilität eines substituierten Ethans wird durch die Stabilität der entstehenden Radikale und durch seine im Zuge der Reaktion nachlassende sterische Spannung ( $H_s$ ) bestimmt<sup>15)</sup>. Der sterische Effekt innerhalb einer Serie von Ethanen, die in gleichartige Radikale zerfallen, wurde quantitativ beschrieben als lineare Beziehung zwischen  $H_s$  und der freien Aktivierungsenthalpie der Dissoziation bei einer Vergleichstemperatur ( $T_i$ ):

$$\Delta G_i^\ddagger = a \cdot H_s + b \quad (1)$$

Der Achsabschnitt  $b$  dieser Korrelation entspricht dem  $\Delta G_i^\ddagger$  einer ungespannten Verbindung und hängt direkt ab von der Stabilisierung der entstehenden Radikale. Die Stabilität der entstehenden Radikale wird also aus der kinetischen Stabilität des Ethans und seiner thermodynamischen Stabilität ermittelt, d. h. der Bildungsenthalpie  $\Delta H_f^0(\text{g})$  in der Gasphase, bzw. aus der daraus abzuleitenden<sup>16)</sup> Spannungs-



enthalpie ( $H_s$ ). Um die Stabilisierung von **1** und **2** zu bestimmen, sind die beiden Tetraphenylethane **3** und **4** besonders geeignete Studienobjekte. **2** ist das symmetrische Dimere von **1**, und **4** ist das Kombinationsprodukt aus **2** und dem Benzylradikal **5**. Die Stabilisierungsenergie von **5** ist hinreichend genau bekannt<sup>11)</sup>.



Das Trityldimere **6**<sup>17)</sup> selbst kommt für diese Untersuchungen wegen seiner Labilität bei Raumtemperatur und seiner schnellen Reaktion mit Sauerstoff<sup>18)</sup> nicht in Betracht. Eine direkte Messung der Bildungsenthalpie von **6** ist deshalb nicht möglich. Andererseits ließe sich dieser interes-

sante Wert in Umkehrung des geschilderten Verfahrens (Gl. 1) aus der bekannten kinetischen Stabilität von **6**<sup>19)</sup> herleiten, wenn die Stabilisierungsenergie von **1** hinreichend genau bekannt wäre.

Messungen der kinetischen Stabilität des symmetrischen Tetraphenylethans **3** in Lösung wurden bisher nur in Mesitylen ohne Zusatz eines weiteren Radikalfängers unternommen<sup>12,20)</sup>. Unter diesen Bedingungen war die Thermolyse begleitet von einer radikalinitiierten Neophylumlagerung von **4** in **3**<sup>12)</sup>. Die Aktivierungsdaten<sup>20)</sup> sind dadurch entsprechend verfälscht. Ältere Bildungsenthalpiendaten  $\Delta H_f^0(c)$  der kristallinen Tetraphenylethane liegen vor<sup>21,22)</sup>, doch Gasphasenwerte  $\Delta H_f^0(g)$  fehlen, weil die Sublimationsenthalpien der schwerflüchtigen Verbindungen **3** und **4** noch nicht bestimmt wurden. Abschätzungen der Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_v$  nach Inkrementverfahren<sup>23)</sup> sind hier zu unsicher, weil dieses empirische Verfahren noch nicht an Polyphenylethanen geeicht wurde.

Wir unternahmen deshalb Messungen der kinetischen Stabilität der beiden Tetraphenylethane **3** und **4** in Lösung in Gegenwart eines effektiven Radikalfängers<sup>24)</sup> (Thiophenol) sowie ihrer thermodynamischen Stabilität  $\Delta H_f^0(g)$  mit thermochemischen Verfahren<sup>25)</sup>.

### Synthesen

Von den bekannten Methoden<sup>26,27)</sup> zur Synthese von **3** erwies sich die reduktive Dimerisierung von Diphenylmethylbromid mit Zink in Benzol unter  $O_2$ -Ausschluß (Ausb. 42%) als günstig. Das unsymmetrische Tetraphenylethan **4** wurde mit 86% Ausb. aus Triphenylmethylolithium und Benzylbromid dargestellt<sup>28)</sup>. Hochreine Proben von **3** und **4** für die thermochemischen Messungen wurden durch Umkristallisieren erhalten (mit GC ließ sich keine Verunreinigung  $\geq 0.01\%$  nachweisen).

### Thermochemische Messungen

Die Messungen der *Verbrennungsenthalpie* erfolgten mit einem isoperibolen Kalorimeter mit gerührtem Wasserbad<sup>25)</sup>. Als wichtig erwies sich, daß ähnlich wie bei anderen Phenylalkanen<sup>29)</sup> die Verbrennung mit Paraffinöl als Hilfs-substanz durchgeführt wurde, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen. Die Resultate der Einzelmessungen finden sich im experimentellen Teil (Tab. 5), die Mittelwerte in Tab. 1.

Es ergeben sich Bildungsenthalpien von  $\Delta H_f^0(c) = 52.7 \pm 0.8$  (**3**) bzw.  $55.6 \pm 0.6$  kcal/mol (**4**). Der Wert von **3**

Tab. 1. Thermodynamische Daten von 1,1,2,2-Tetraphenylethan (**3**) und 1,1,1,2-Tetraphenylethan (**4**) im kristallinen und gasförmigen Zustand [kcal/mol]<sup>a)</sup>

	$\Delta H_c^0(c)$	$\Delta H_f^0(c)$	$\Delta H_{sub,7}^0$	$\Delta H_{sub,298K}^0$ <sup>b)</sup>	$\Delta H_f^0(g)$ <sup>c)</sup>	$H_s$ <sup>d)</sup>
<b>3</b>	-3249.5 ( $\pm 0.8$ )	52.7 ( $\pm 0.8$ )	31.4 ( $\pm 1.0$ )	32.7	85.4 ( $\pm 1.3$ )	1.5
<b>4</b>	-3252.0 ( $\pm 0.6$ )	55.6 ( $\pm 0.6$ )	30.8 ( $\pm 0.5$ )	31.7	87.3 ( $\pm 0.8$ )	4.6

a) Standardabweichungen in Klammern. — b) Siehe Tab. 2, Fußnote d). — c) Fehler berechnet aus den Standardabweichungen von  $\Delta H_f^0(c)$  und  $\Delta H_{sub,7}^0$ . — d)  $H_s = \Delta H_f^0(g) - \Delta H_f^N$  berechnet aus:  $CH_2 = -5.13$ ,  $CH = -2.16$ ,  $C = -0.30$ ,  $C_6H = 3.28$  und  $C_6 = 5.62$ <sup>16)</sup>.



stimmt mit einem Literaturwert (51.6 kcal/mol<sup>21)</sup>) gut überein, nicht jedoch der von **4** (53.3 kcal/mol<sup>21)</sup>).

Die Schmelzenthalpien  $\Delta H_m$  von **3** und **4** wurden durch Messungen mit einem leistungskompensierten DSC-Kalorimeter ermittelt (Tab. 2) und die Sublimationsenthalpien aus den Dampfdrücken abgeleitet. Es wurden die Gleichgewichtsdampfdrucke von **3** und **4** bei einer Reihe von Meßtemperaturen (90–150 °C bzw. 67–140 °C) mit der Überführungsmethode<sup>25,30)</sup> bestimmt. Obwohl von hochreinen Proben ausgegangen wurde, enthielt das mit dem Trägergas N<sub>2</sub> (99.99proz.) überführte Produkt bei **3** stets Verunreinigungen (5–15%). **3** reagierte also in der Gasphase bei den Meßtemperaturen, und zwar wahrscheinlich mit Spuren von O<sub>2</sub>. Die Einstellung des Gleichgewichtsdampfdruckes  $p$  sollte dadurch jedoch nicht verhindert werden. Die Auswertung, d. h. die Ermittlung des scheinbaren Dampfdruckes  $p'$  aus der kondensierten Menge an **3** bzw. **4** (gaschromatographisch bestimmt), erfolgte in einem iterativen Verfahren<sup>30)</sup> unter Berücksichtigung des Restdampfdruckes bei der Kondensationstemperatur. Aus der linearen Abhängigkeit zwischen  $p'$  und  $1/T$  errechneten sich die in Tab. 2 aufgeführten Sublimationsenthalpien bei der Meßtemperatur  $T$  ( $\Delta H_{\text{sub},T}$ ).

Tab. 2. Umwandlungswärmen von 1,1,2,2-Tetraphenylethan (**3**) und 1,1,1,2-Tetraphenylethan (**4**)<sup>a)</sup>

	$\Delta H_{\text{sub},T}^0$ [kcal/ mol]	$T_{\text{sub}}$ [°C] Methode	$\Delta H_{m,T}^{\text{b)}$ $T_m$ [°C]	$\Delta H_{v,T}^{\text{c)}$ [kcal/mol]	$\Delta H_{\text{sub},298\text{K}}^0$ <sup>d)</sup>
<b>3</b>	31.4 (± 0.7)	97–150 Überführung <sup>e)</sup>	10.6 (± 0.1)	22.1	32.7
	30.3 <sup>f)</sup> (± 1.2)	85–144 Dampfdruck- waage	209	(berechnet: 31.9 <sup>g)</sup> )	
	29.2 <sup>h)</sup>	98–116 Torsionswaage			
<b>4</b>	30.75 (± 0.47)	67–127 Überführung <sup>e)</sup>	7.7 (± 0.1)	24.3	31.7
	29.48 <sup>f)</sup> (± 0.57)	85–144 Dampfdruck- waage	142	(berechnet: 31.4 <sup>g)</sup> )	

<sup>a)</sup> Standardabweichungen in Klammern. – <sup>b)</sup> DSC-Messungen. – <sup>c)</sup>  $\Delta H_v = \Delta H_{\text{sub},298\text{K}}^0 - \Delta H_{m,T}$ . – <sup>d)</sup> Extrapolation von  $\Delta H_{\text{sub},T}^0$  ( $T =$  mittlere Meßtemperatur) auf 25 °C mit Wärmekapazitäten  $C_p(\text{c})$  aus DSC-Messungen (Tab. 6) und  $C_p(\text{g})$  aus Benson-Inkrementen<sup>34)</sup>. – <sup>e)</sup> Gleichgewichtsdampfdrucke s. Tab. 6. – <sup>f)</sup> Lit.<sup>31)</sup>. – <sup>g)</sup> Berechnet aus Inkrementen nach Lovring und Laidler<sup>23b)</sup>. – <sup>h)</sup> Lit.<sup>32)</sup>.

Zur Kontrolle unserer Meßmethode wurden bei der Fa. Netzsch die Dampfdruckmessungen mit einer Dampfdruckwaage wiederholt (Tab. 2)<sup>31)</sup>. Diese sowie weitere Messungen mit einer dritten Methode<sup>32)</sup> stimmten ausgezeichnet mit unseren Werten überein. Die bei der Überführung aufgetretene teilweise Reaktion von **3** verfälschte also das Resultat nicht. Die aus unterschiedlichen Meßmethoden gewonnenen Sublimationsenthalpien dürfen als besonders verlässlich gelten.

Wegen der recht hohen Meßtemperaturen,  $T_{\text{mittel}} = 124$  °C bei **3** bzw. 97 °C bei **4**, verzichteten wir nicht, wie sonst allgemein üblich<sup>33a)</sup>, auf eine Extrapolation auf die Standardtemperatur (298 K). Wir berechneten dazu die Wärmeka-

pazitäten der gasförmigen Tetraphenylethane  $C_p(\text{g})$  aus Gruppeninkrementen von Benson<sup>34)</sup> für 298 und 400 K und verglichen sie mit den  $C_p(\text{c})$ -Werten der kristallinen Verbindungen aus DSC-Messungen (s. exp. Teil, Tab. 7). Daraus errechneten sich Differenzen ( $\Delta H_{\text{sub},298\text{K}}^0 - \Delta H_{\text{sub},T}^0$ ) von 1.0 (**3**) bzw. um 1.3 kcal/mol (s. Tab. 2). Die Korrekturwerte überschreiten also jeweils die Streubreite der Meßwerte. Die Temperaturextrapolation ist hier also notwendig, um verlässliche Vergleichswerte der thermodynamischen Stabilität zu erhalten [ $\Delta H_f^0(\text{g})$ ].

Um das empirische Inkrement-Verfahren zur Ermittlung der Wärmekapazität von **3** und **4** in der Gasphase zu stützen, unternahmen wir Kontrollrechnungen mit dem MM2-Kraftfeldverfahren<sup>16b)</sup> (s. Tab. 7). Weil es sich hierbei um eine neue Anwendung des MM2-Kraftfeldes handelt, berechneten wir auch die  $C_p(\text{g})$ -Werte einfacher Alkylbenzole und reproduzierten damit recht brauchbar die experimentellen Daten. Die MM2-Resultate für die Tetraphenylethane stimmten befriedigend mit den Resultaten des Bensonschen Inkrement-Verfahrens überein (Tab. 7). Die Verlässlichkeit der Temperaturextrapolation der Sublimationsenthalpie halten wir damit für hinreichend belegt.

#### Kinetik der Thermolyse von **3** und **4**

Die Geschwindigkeit der Thermolyse von **3** und **4** wurde an der Abnahme ihrer Konzentration verfolgt. Dazu wurden Ampullen mit deren Lösungen (ca. 0.2 M) von **3** in Tetralin bzw. von **4** in Mesitylen mit 10% Thiophenol definierte Zeiten erhitzt, mit einem Standard versetzt und danach ihre Konzentrationen gaschromatographisch bestimmt. Die Reaktion verlief in beiden Fällen streng nach dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten und die daraus errechneten Aktivierungsdaten finden sich in Tab. 3.

Die Ausbeuten der Produkte der Thermolyse wurden unter den angegebenen Bedingungen mit GC ermittelt. Aus **3**

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsdaten der Thermolyse der Tetraphenylethane **3** und **4** in Lösung in Gegenwart von Thiophenol<sup>a)</sup>

	$T$ [°C]	$k$ [10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ (300 °C) [kcal/mol]	$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]	$\Delta S^\ddagger$ [e.u.]	$T_{\text{HWZ}}^{\text{b)}$ [°C]
<b>3</b> <sup>c)</sup>	224.9	0.11 (±0.004)	40.0	47.3	12.8	256
	254.6	1.75 (±0.07)	(±0.4)	(±0.3)	(±0.5)	
	268.5	5.59 (±0.20)				
<b>4</b> <sup>d)</sup>	208.5	0.4180 (±0.0021)	37.0	45.0	14.0	224
	219.0	1.180 (±0.011)	(±0.2)	(±0.3)	(±0.6)	
	238.8	7.080 (±0.044)				
	257.1	34.50 (±0.15)				

<sup>a)</sup> Standardabweichungen in Klammern. – <sup>b)</sup> Temperatur, bei der die Halbwertszeit 1 h beträgt. – <sup>c)</sup> In Tetralin/Thiophenol. – <sup>d)</sup> In Mesitylen/Thiophenol. Resultate ohne Thiophenol-Zusatz s. Lit.<sup>20)</sup>.

entstanden  $1.88 \pm 0.03$  mol/mol Diphenylmethan und aus  $4$   $0.93 \pm 0.02$  mol/mol Triphenylmethan. Im Reaktionsprodukt von  $4$  ließ sich Diphenylmethan nur in Spuren nachweisen ( $\leq 0.08$  mol/mol). Die früher<sup>12)</sup> beobachtete Umwandlung von  $4$  in  $3$ , nachgewiesen an der Bildung von Diphenylmethan, konnte also durch den Zusatz von Thiophenol weitgehend unterdrückt werden. Die Aktivierungsdaten entsprechen also dem Spontanzerfall und sind nicht wie die früher ermittelten<sup>20)</sup> durch die konkurrierende Umlagerung verfälscht.

## Resultate und Diskussion

**Thermodynamische Stabilität:** Die Resultate der thermochemischen Messungen belegen, daß die beiden Tetraphenylethane  $3$  und  $4$  nicht stark gespannt sind. Das symmetrische Ethan  $3$ ,  $H_s = 1.5 \pm 1.3$  kcal/mol, gleicht darin dem sterisch am wenigsten belasteten  $C_t-C_t$ -Ethan der aliphatischen Reihe<sup>35)</sup>, dem 2,3-Dimethylbutan ( $7$ ) [ $\Delta H_f^\circ(g) = -42.61 \pm 0.24$ ,  $H_s = 1.91 \pm 0.24$  kcal/mol<sup>33b)</sup>]. In der Vorzugskonformation<sup>36)</sup> weichen die Phenylringe in eine sterisch günstige Position aus („Stacking“-Effekt). Die vier Phenylringe in  $3$  erzeugen die gleiche geringe sterische Abstoßung wie die Methylgruppen in  $7$ . Das Tetraphenylethan  $4$  mit dem quartären C-Atom besitzt mit  $H_s = 4.6 \pm 0.8$  erwartungsgemäß eine etwas höhere Spannung. Das analoge Methylderivat, 2,2-Dimethylbutan ( $8$ ), ist dagegen ungespannt [ $\Delta H_f^\circ(g) = -44.48 \pm 0.24$ ,  $H_s = 1.15 \pm 0.24$  kcal/mol<sup>33b)</sup>].



7



8: R=Methyl  
9: R=t-Butyl

Es ist noch hervorzuheben, daß die sonst recht brauchbaren empirischen Verfahren zur Berechnung von  $\Delta H_f^\circ(g)$ <sup>16b)</sup> und  $\Delta H_v$ <sup>23)</sup> bei den beiden Tetraphenylethanen versagen. Das Inkrementverfahren zur Berechnung der Verdampfungsenthalpie<sup>23)</sup> sagt hier viel zu hohe Werte voraus (s. Tab. 2), und die errechnete Bildungsenthalpie nach dem Kraftfeldverfahren (MM2)<sup>16b)</sup> liegt bei beiden Verbindungen um  $5-7$  kcal/mol zu hoch (s. exp. Teil). Die hier erarbeiteten neuen thermodynamischen Daten von  $3$  und  $4$  sollten deshalb auch zur Weiterentwicklung dieser empirischen Rechenverfahren nützlich sein.

**Kinetische Stabilität:** Die Analyse der Produkte belegt, daß in dem verwendeten Medium die Homolyse der Ethan-C-C-Bindung der dominante, geschwindigkeitsbestimmende Prozeß ist. Die in der Einleitung erwähnte, früher nachgewiesene<sup>12)</sup> radikalinitiierte Umlagerung von  $4$  in  $3$ , die mit der Thermolyse von  $4$  in Mesitylen konkurrierte, konnte fast vollständig durch Zusatz von Thiophenol unterdrückt werden. Thiophenol erweist sich als potenter Fänger für die entstehenden Radikale. Ihre Rekombination, die die kinetischen Messungen stören würde, ist deshalb nicht zu befürchten. Auch die Aktivierungsentropien (13 bzw. 14 e.u.) entsprechen dem Mittelwert ( $\Delta S_{\text{mittel}}^\ddagger = 12$  e.u.) der Thermolyse vieler tetraalkylierter Ethane<sup>14)</sup>. Die alten

Aktivierungsdaten<sup>20)</sup> für den Zerfall von  $4$  unterscheiden sich signifikant von denen der Tab. 3. Die Homolyse besitzt demnach eine deutlich höhere freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 2.9$  kcal/mol als die Summe der früher vermessenen beiden Konkurrenzreaktionen.

Das unsymmetrische Tetraphenylethan  $4$  ist thermisch labiler als das symmetrische Isomere  $3$  [ $\Delta\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 3$  kcal/mol]. Den Hauptanteil daran hat die geringere Aktivierungsenthalpie ( $\Delta\Delta H^\ddagger = 2.3$  kcal/mol) bei  $4$ . Die Aktivierungsentropien unterscheiden sich mit  $\Delta\Delta S^\ddagger = 1.2 \pm 0.6$  e.u. nur unwesentlich.

**Resonanzstabilisierung der Radikale:** Wegen der fehlenden bzw. geringen Spannung der Tetraphenylethane  $3$  und  $4$  wird ihre Thermolyse nur wenig durch sterische Effekte beeinflusst. Ihre vergleichsweise geringe thermische Stabilität resultiert deshalb vorwiegend aus der Stabilisierung der entstehenden Radikale. Der Einfluß der Stabilisierung der Benzhydrylradikale  $1$  ergibt sich direkt aus der Differenz der Aktivierungsenthalpien der Thermolyse von  $3$  und 2,3-Dimethylbutan ( $7$ ). Bei beiden Prozessen entstehen sekundäre Radikale, und beide Edukte besitzen fast die gleiche Spannungsenthalpie ( $H_s = 1.5$  bzw.  $1.9$  kcal/mol). Für die Thermolyse von  $7$  in der Gasphase wurden folgende Aktivierungsdaten ermittelt<sup>37)</sup>:  $\Delta H^\ddagger = 75$  kcal/mol,  $\Delta S^\ddagger = 12$  e.u.  $3$  zerfällt also (Tab. 3) mit einer um  $27.7$  kcal/mol kleineren Aktivierungsenthalpie. Daraus errechnet sich für  $1$  eine zusätzliche Stabilisierung von  $H_R = 14$  kcal/mol, verglichen mit einem sekundären Alkyldradikal.

Beschränkt man sich nicht auf den Vergleich mit einem Alkan, sondern zieht die ganze Serie der sechzehn in Lösung thermolysierten  $C_t-C_t$ -Ethane heran<sup>38)</sup>, dann eliminiert man Meßunsicherheiten und individuelle Struktureinflüsse auf das Thermolyseverhalten. Beim Vergleich von freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G_T^\ddagger$  ( $T =$  mittlere Meßtemperatur), Gleichung (1), kompensieren sich zudem individuelle Temperaturfunktionen der Thermolysedaten. Die bei den Tetraalkylethanen gemessenen freien Aktivierungsenthalpien ließen sich<sup>14)</sup> als lineare Funktion ihrer Spannungsenthalpie beschreiben:

$$\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 66.9(\pm 1.0) - 0.65(\pm 0.04)H_s \text{ kcal/mol} \quad (2)$$

(16 Werte, Korrelationskoeffizient  $r = -0.975$ )

Es errechnet sich als Differenz der Aktivierungsbarriere zwischen der Thermolyse von  $3$  und der eines Tetraalkylethans mit der gleichen Spannung ( $H_s = 1.9$  kcal/mol):  $\Delta\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 66.9(\pm 1.0) - 0.65 \cdot 1.9(\pm 0.08) - 40.0(\pm 0.4) = 25.7(\pm 1.1)$  kcal/mol.

Weil die mittlere Aktivierungsentropie der  $C_t-C_t$ -Ethane ( $\Delta S_{\text{mittel}}^\ddagger = 12$  e.u.) nicht stark von der für  $3$  bestimmten abweicht,  $\Delta\Delta S^\ddagger = 0.8 \pm 0.5$  e.u., kann man diesen  $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Wert mit der Differenz der Aktivierungsenthalpien gleichsetzen. Damit ergibt sich eine Extrastabilisierung  $H_R(1) = 12.9 \pm 0.9$  kcal/mol<sup>39)</sup> (Tab. 4).

Zur Ermittlung der Resonanzstabilisierung der Radikale bei der Thermolyse von  $4$  eignet sich als aliphatische Bezugs substanz 2,2,4,4-Tetramethylpentan ( $8$ ) ( $H_s = 6.6$  kcal/mol). Es zerfällt beim Erhitzen analog zu  $4$  in tertiäre und primäre Radikale (*tert*-Butyl- und Neopentylradikal). In Lö-

sung wurden für diesen Prozeß  $\Delta H^\ddagger = 73.6 \pm 1.4$  kcal/mol und  $\Delta S^\ddagger = 17.4 \pm 1.9$  e.u. gemessen<sup>40)</sup>. Die Differenz  $\Delta\Delta H^\ddagger = 73.6 - 45.0 = 28.6 \pm 1.5$  kcal/mol enthält noch den sterischen Effekt auf die Zerfallsrate. Die um  $\Delta H_s = 6.6 - 4.6 = 2.0$  kcal/mol höhere Spannungsenthalpie des Alkans sollte zu  $0.65 \cdot 2.0 = 1.3$  kcal/mol als zusätzliche sterische Beschleunigung bei der Thermolyse des Alkans wirksam werden. [Die Gültigkeit einer zu Gl. (2) analogen Beziehung zwischen  $H_s$  und  $\Delta\Delta G^\ddagger$  für die  $C_q - C_s$ -Ethane kann man voraussetzen<sup>14)</sup>]. Daraus folgt, daß die Bildung der Radikale **2** und **5** zusammen mit einer Resonanzstabilisierung von  $29.9 \pm 1.7$  kcal/mol gegenüber der Bildung eines tertiären und primären Alkylradikals begünstigt wird. Der für die Resonanzstabilisierung des primären Benzylradikals (**5**) allgemein akzeptierte Wert beträgt  $H_R \approx 10$  kcal/mol<sup>11)</sup>. (Aus der Thermolyse von C–C-Bindungen<sup>14)</sup> wurde die Zusatzstabilisierung eines sekundären Benzylradikals zu  $7.8 \pm 2.0$  und die eines tertiären zu  $8.4 \pm 1.2$  kcal/mol bestimmt.) Geht man von  $H_R = 10$  kcal/mol für **5** aus, so errechnet sich für **4**  $H_R = 20 \pm 1.7$ <sup>41)</sup> kcal/mol, bezogen auf ein tert. Alkylradikal (Tab. 4).

Tab. 4. Bildungsenthalpien und Resonanzenergien der Radikale Benzhydryl (**1**), Trityl (**2**) und Benzyl (**5**)<sup>a)</sup>

		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>5</b>
$\Delta H_f^\circ$ (g)	[kcal/mol]	66.4	84.5	47.8 <sup>b)</sup> ( $\pm 1.5$ )
$\Delta H_R$ <sup>b)</sup>	[kcal/mol]	12.9	20.0	10.0

<sup>a)</sup> Abgeleitet aus den kinetischen und thermodynamischen Messungen, s. Tab. 1 und 3 und Text. — <sup>b)</sup> Resonanzenergie der Radikale.

Geht man davon aus, daß bei sterisch unbelasteten Ethanen die Aktivierungsenthalpie der Thermolyse in erster Näherung der Reaktionsenthalpie entspricht<sup>11–14)</sup>, und vernachlässigt man Unterschiede der Solvatationsenthalpien von Edukten und Radikalen, was unter den Thermolysebedingungen gerechtfertigt erscheint, dann läßt sich aus den thermochemischen und kinetischen Daten (Tab. 1 und 3) die Bildungsenthalpie der Radikale **1** und **2** auch direkt ableiten (Tab. 4). Weiterhin errechnet sich die Bildungsenthalpie des ( $\alpha$ -p)-Trityldimeren **6** aus  $\Delta H_f^\circ$  (g) von **2** und seiner Dissoziationsenthalpie  $\Delta H_D = 8.9$  kcal/mol<sup>19)</sup> (Tab. 4) zu  $\Delta H_f^\circ$  (g) = 160 kcal/mol. Es verwundert nicht, daß auch dieser Wert [ebenso wie  $\Delta H_f^\circ$  (g) von **3** und **4**] nicht mit Kraftfeldrechnung (MMP2, s. Tab. 4 und Exp. Teil) reproduziert werden kann.

Aus der Bildungsenthalpie der Radikale **2** läßt sich eine Aussage über die thermische Stabilität seines  $C_\alpha - C_\alpha$ -Dimeren treffen, dem Hexaphenylethan. Nur wenn dessen Bildungsenthalpie kleiner als zweimal  $\Delta H_f^\circ$  (g) von **2** ist, also weniger als 169 kcal/mol beträgt, besitzt es eine positive Bindungsenergie. Im völlig ungespannten Zustand errechnet sich für Hexaphenylethan eine Bildungswärme von  $\Delta H_f^N = 131.5$  kcal/mol (aus Gruppeninkrementen, s. Tab. 1, Fußnote<sup>d)</sup>). Läge also seine Spannungsenthalpie über  $H_s = 38$  kcal/mol, wäre das Dimere instabiler als die Radikale.

## Schlußfolgerungen

Welche Resonanzstabilisierung hätte man bei rein additivem Verhalten der Phenylringe für **1** bzw. **2** zu erwarten? Man kann nicht ausschließen, daß der Phenyleffekt vom Typ des Radikals abhängig ist, d.h. ob es sich um ein primäres, sekundäres oder tertiäres Radikal handelt. Dafür sprechen einerseits die aus der Thermolyse von Ethanen abgeleiteten Resonanzenergien (sekundäre Benzylradikale  $H_R = 7.8 \pm 2.0$ , tertiäre  $8.4 \pm 1.2$  kcal/mol<sup>14)</sup>) verglichen mit dem Wert für das primäre Benzylradikal (**5**)  $H_R \approx 10$  kcal/mol<sup>11)</sup>. Andererseits zeigt sich eine analoge Abhängigkeit des Einflusses einer Alkylgruppe (verglichen mit einem H-Atom), wie sie an den CH-Bindungsdissoziationsenergien (BDE) (s. z.B. Lit.<sup>11)</sup>) abgelesen werden kann. Die Differenz der BDE der C–H-Bindung zwischen Methan und einer  $CH_3$ -Gruppe ist größer als zwischen  $CH_3$  und  $CH_2$  und diese größer als zwischen  $CH_2$  und CH. In Ermangelung genauerer Daten gehen wir hier jedoch von einer „mittleren“ Resonanzstabilisierung der Phenylgruppe von 8.4 kcal/mol aus. Daraus errechnet sich für das Benzhydrylradikal (**1**) bei Additivität eine hypothetische Resonanzstabilisierung von 16.8 kcal/mol und für das Tritylradikal (**2**) eine solche von 25.4 kcal/mol. Der gemessene Wert (Tab. 4) ist dagegen bei **1** um 3.9 bei **2** um 5.4 kcal/mol vermindert. Die Verminderung der Resonanzstabilisierung pro Phenylring ist damit bei beiden Radikalen im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich: 1.8–2.0 kcal/mol/Phenyl. Aus diesem Befund kann man ableiten, daß bei **1** ebenso wie beim verdrillten **2** (s. Röntgenstrukturanalyse<sup>10)</sup>) der gleiche Effekt wirksam ist, nämlich die Energie aus sterischen Gründen infolge der Abstoßung der *ortho*-H-Atome zwischen den Phenylringen erhöht ist. Ob dies allein durch eine Verdrillung geschieht (s. Abb. 1 oben) oder teilweise oder ausschließlich durch Aufweitung des Ph–C\*–Ph-Bindungswinkels (Abb. 1 unten), läßt sich natürlich nicht sagen. Aus Modellrechnungen (Kraftfeldverfahren) kann man abschätzen, daß beide Verzerrungen zu Spannungen in **1** von ca. 4 kcal/mol führen. Wir schreiben deshalb die gegenüber der Additivität verminderte Resonanzenergie bei **1** und **2** vorwiegend sterischen Effekten zu. Daß darüber hinaus die konkurrierende Resonanz keine merkliche Verminderung der Resonanzstabilisierung hervorruft, wird auch an den Resultaten der Ther-

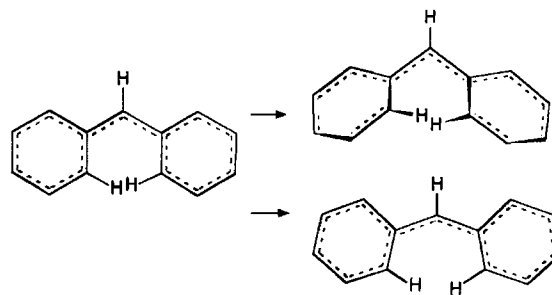


Abb. 1. Verzerrung der planaren Struktur des Benzhydrylradikals (**1**) durch Verdrillung der Phenylringe (oben) bzw. durch Winkel-aufweitung infolge der Abstoßung zwischen den *ortho*-Wasserstoff-Atomen

molyse von Dimeren planarer Benzhydrylradikale belegt, über die wir in einer folgenden Arbeit berichten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Baden-Württemberg und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Der Fa. Netzsch<sup>31)</sup> danken wir für Messungen mit der Dampfdruckwaage, Herrn Dr. R. M. Clay<sup>32)</sup> für Messungen mit der Torsionswaage.

## Experimenteller Teil

Geräte: NMR: EM 390, Varian (<sup>1</sup>H-NMR); WP 80, Bruker (<sup>13</sup>C-NMR). – Gaschromatographen Perkin-Elmer F 20B und F 22B (FID) mit „Wide-bore“-Glaskapillarsäule, Integrator Hewlett-Packard 3390A. – Kalorimetrie: DSC-2C, Perkin-Elmer mit PC M 28 von Olivetti. – Thermolysen: Ultrathermostat NB-315 mit Ölfüllung, Lauda.

### Synthesen

**1,1,2,2-Tetraphenylethan (3)**<sup>26b)</sup>: Zu einer gerührten Suspension aus 5.3 g (82.8 mmol) Zinkstaub in ca. 20 ml absol. THF wurde unter N<sub>2</sub> bei 0°C langsam eine Lösung von 5.0 g (20.2 mmol) käuflichem Diphenylmethylbromid in ca. 60 ml absol. THF getropft. Anschließend wurde noch 24 h bei 20°C gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der klebrige, grauweiße Rückstand wurde mit wenig Eisessig versetzt, worauf sich farblose Kristalle abschieden. Sie wurden aus THF/Heptan (1:3) umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (42%), Schmp. 209°C (Lit.<sup>42)</sup> 210–212°C). Um hochreine Proben zur Verbrennung zu erhalten, wurde noch viermal aus Benzol/Ethanol (frisch destilliert,

absol.) umkristallisiert und anschließend bei 0.3 Torr über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet. Mit GC („Wide-bore“-Säule, OV 17, 5 m, 180°C Ofentemp.) ließ sich dann keine Verunreinigung mehr nachweisen (Nachweisgrenze = 0.01%). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, 90 MHz): δ = 4.55 (s; 2H, CH), 6.66–7.0 (m; 20H, ArH).

**1,1,1,2-Tetraphenylethan (4)**<sup>43)</sup>: Zu einer Lösung von 5.0 g (20.0 mmol) Triphenylmethan in 100 ml frisch destilliertem absol. THF wurden unter Rühren und N<sub>2</sub>-Schutz bei 0°C langsam 14.0 ml (21.5 mmol) *n*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft. Die Lösung färbte sich sofort intensiv rot. Es wurde noch 1 h gerührt, dann die Lösung von 3.3 g (20.0 mmol) Benzylbromid in 15 ml absol. THF tropfenweise bei –5°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 20°C noch 4 h gerührt, wobei die rote Farbe verschwand. Danach wurde vorsichtig mit Wasser versetzt, mit Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das kristalline Rohprodukt zunächst aus Petrolether, dann aus Ethanol/Benzol (1:1) umkristallisiert. Ausb. 5.8 g (86%), Schmp. 142°C (Lit.<sup>43)</sup> 91%, Schmp. 141–143°C); durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan/THF (1:1) wurde eine zweite, instabilere Modifikation mit dem Schmp. 128°C erhalten. Um hochreine Proben zur Verbrennung zu erhalten, wurde noch viermal aus Benzol/Ethanol (2:1) umkristallisiert und anschließend bei 0.3 Torr über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet. Mit GC („Wide-bore“-Säule, OV 17, 5 m, 180°C Ofentemp.) ließ sich dann keine Verunreinigung nachweisen (Nachweisgrenze = 0.01%). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, 90 MHz): δ = 3.82 (s; 2H, CH<sub>2</sub>), 6.36–7.23 (m; 20H, ArH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS, 20.15 MHz): δ = 46.49 (t; CH<sub>2</sub>), 58.64 (s; C<sub>q</sub>), 125.97 (d; C<sub>p</sub>), 127.38, 127.48 (d; C<sub>m</sub>), 129.88, 131.17 (d; C<sub>o</sub>), 138.61, 146.76 (s; C<sub>s</sub>). – MS

Tab. 5. Resultate der Verbrennungsexperimente von 1,1,2,2-Tetraphenylethan (3) (oben) und 1,1,1,2-Tetraphenylethan (4) (unten)<sup>a)</sup> (Std. = Standard)

	1	2	3	4	5	6	7
m(3)/g	0.150531	0.193784	0.235300	0.201643	0.244250	0.227230	0.292792
m(Öl)/g	0.046030	0.019734	0.013606	0.026658	0.004657	0.011583	0.020537
m(Faden)/g	0.000429	0.000421	0.000439	0.000515	0.000512	0.000436	0.000533
t <sub>c</sub> /K	0.88459	0.94293	1.09514	1.01248	1.08965	1.04921	1.37925
ε(calor)(-t <sub>c</sub> )/cal	-1966.67	-2096.38	-2434.77	-2251.01	-2422.58	-2332.67	-3066.43
ε(cont)(-t <sub>c</sub> )/cal	-2.98	-3.16	-3.92	-3.41	-3.67	-3.53	-4.66
E(korr.Std.)/cal	0.90	1.05	1.29	1.12	1.28	1.21	1.60
-m u <sub>c</sub> (Öl)/cal	505.87	216.61	149.34	292.61	51.11	127.14	225.43
-m u <sub>c</sub> (Faden)/cal	1.74	1.71	1.78	2.09	2.07	1.77	2.16
u <sub>c</sub> (3)/cal g <sup>-1</sup>	-9703.0	-9699.7	-9714.2	-9710.7	-9708.4	-9706.3	-9704.5
H <sup>o</sup> <sub>c</sub> (3)/kcal mol <sup>-1</sup>	-3248.30	-3247.20	-3252.03	-3250.85	-3250.08	-3249.39	-3248.78
	1	2	3	4	5	6	7
m(4)/g	0.208564	0.203024	0.174669	0.169201	0.167674	0.121629	0.214569
m(Öl)/g	0.011885	0.011835	0.028004	0.056457	0.035163	0.079141	0.006131
m(Faden)/g	0.000746	0.000782	0.000677	0.000799	0.000725	0.000589	0.000396
t <sub>c</sub> /K	0.97272	0.94781	0.90423	1.02118	0.90885	0.92411	0.96835
ε(calor)(-t <sub>c</sub> )/cal	-2157.91	-2102.64	-2005.98	-2265.43	-2016.23	-2050.07	-2152.90
ε(cont)(-t <sub>c</sub> )/cal	-3.47	-3.37	-3.04	-3.43	-3.24	-3.28	-3.25
E(korr.Std.)/cal	1.11	1.08	0.98	1.04	0.96	0.85	1.12
-m u <sub>c</sub> (Öl)/cal	130.45	129.91	307.39	619.71	385.97	868.70	67.30
-m u <sub>c</sub> (Faden)/cal	3.02	3.17	2.74	3.23	2.94	2.39	1.60
u <sub>c</sub> (4)/cal g <sup>-1</sup>	-9715.3	-9709.9	-9717.7	-9718.3	-9715.7	-9709.1	-9719.9
H <sup>o</sup> <sub>c</sub> (4)/kcal mol <sup>-1</sup>	-3252.42	-3250.59	-3253.20	-3253.42	3252.55	-3250.32	-3253.95

<sup>a)</sup> Bezeichnung der Größen nach Lit.<sup>44)</sup>: t<sub>h</sub> = 25°C; t<sub>c</sub> = t<sub>f</sub> - Δt<sub>korr</sub>; ε(cont)(-t<sub>c</sub>) = ε<sup>i</sup>(cont)(t<sub>i</sub> - t<sub>h</sub>) + ε<sup>f</sup>(cont)(t<sub>h</sub> - t<sub>f</sub> + Δt<sub>korr</sub>); E(korr.Std.) = Summe der Posten 81–85, 87–90 und 94; V(Bombe) = 0.3004 l; p'(Gas) = 30.40 bar (bezogen auf t<sub>h</sub>); m'(H<sub>2</sub>O) = 0.98 g; E<sub>Zünd.</sub> = 0.52 cal; m(Platintiegel) = 2.2 g.

(70 eV):  $m/z$  (%) = 244 (22), 243 (M - CH<sub>2</sub>Ph, 100), 166 (8), 165 (48), 91 (12), 65 (6). — MS-Cl (NH<sub>3</sub>):  $m/z$  (%) = 352 (M + 18, 100), 244 (8), 243 (M - CH<sub>2</sub>Ph, 40), 108 (8).

**Verbrennungsenthalpien:** Das verwendete isoperibole Kalorimeter mit gerührtem Wasserbad und die Arbeitstechnik wurden ausführlich beschrieben<sup>25)</sup>. Eichmessungen mit Benzoesäure (National Bureau of Standards, SRM 93i) ergaben ein Wärmeäquivalent von  $2223.26 \pm 0.01$  ( $\pm 0.0005\%$ ) cal/K. Den zu Tabletten gepreßten Proben von **3** bzw. **4** wurde als Hilfssubstanz Paraffinöl zugegeben. Die Dichte wurde mit der Schwebemethode zu 1.07 (**3**) bzw. 1.15 g/cm<sup>3</sup> (**4**) und die spezifische Wärme mit DSC zu 0.298 (**3**) und 0.286 cal/g (**4**) bestimmt. Die übrigen Hilfsgrößen zur Berechnung des isothermen Bombenprozesses ( $t_h = 25.0^\circ\text{C}$ ) und die Korrektur auf Standardbedingungen nach den bekannten Verfahren<sup>44)</sup> finden sich ebenfalls in Lit.<sup>25)</sup>. Die Resultate der einzelnen Verbrennungsversuche sind in den Tab. 5 dargestellt, die Mittelwerte in Tab. 1.

**Sublimationsenthalpien:** Es wurde das früher beschriebene<sup>30)</sup> Meßverfahren für Gleichgewichtsdampfdrucke angewandt. Die fein gemörserte Probe von **3** bzw. **4** (ca. 0.1 g) wurde mit ca. 1 g Glasperlen (Durchmesser ca. 0.2 mm) vermischt und in ein thermostatisierbares U-Rohr (Durchmesser ca. 0.6 cm) gefüllt. Durch dieses Rohr wurde ein N<sub>2</sub>-Strom (0.5–2 l/h) hoher Reinheit (99.99%) geleitet und die dabei überführte Substanz in einem zweiten, gekühlten U-Rohr kondensiert. Das Kondensat wurde mit einer definierten Menge (0.1–0.5 ml) einer Lösung eines GC-Standards (*n*-C<sub>25</sub>H<sub>52</sub>) definierter Konzentration in Mesitylen versetzt und gaschromatographisch die Menge von **3** bzw. **4** bestimmt (mit zuvor bestimmten Flächenkorrekturfaktor). Die Resultate finden sich in Tab. 6. Um aus den kondensierten Mengen die (scheinbaren) Gleichgewichtsdampfdrucke  $p'$  zu erhalten, wurde in einem iterativen Verfahren jeweils um den durch Extrapolation ermittelten Restdampfdruck bei der Kondensationstemperatur korrigiert (Tab. 6). Durch lineare Korrelation zwischen  $\ln p'$  und  $1/T$  [K<sup>-1</sup>] wurden dann die Verdampfungsenthalpien errechnet (Tab. 2). Die in Tab. 1 angegebenen Standardverdampfungsenthalpien  $\Delta H_{\text{sub},298\text{K}}^0$  errechneten sich<sup>33a)</sup> mit den Differenzen  $\Delta C_p = C_p(\text{c}) - C_p(\text{g})$  (s. Tab. 7). Diese betragen im (Temperatur-) Mittel  $\Delta C_p(\text{mittel}) = 1/2(\Delta C_{p,400\text{K}} + \Delta C_{p,298\text{K}}) = 13.0$  (**3**) bzw. 13.4 cal/mol (**4**).

**Kinetische Messungen:** Ampullen mit Lösungen der Ethane (ca. 0.2 M) in Tetralin/Thiophenol (**3**) bzw. Mesitylen/Thiophenol (**10**:**1**) (**4**) wurden unter N<sub>2</sub> abgeschmolzen und definierte Zeiten erhitzt. Anschließend wurde mit einem Standard versetzt und die Konzen-

Tab. 6. Gleichgewichtsdampfdrucke der Tetraphenylethane **3** und **4**, bestimmt mit der Überführungsmethode

	$T$ [°C]	$T_{\text{kond.}}$	Kondensat [mg/l]	$p'$ [mTorr]
<b>3</b>	90.8	20	$0.553 \cdot 10^{-3}$	0.0307
	100.0	20	$1.98 \cdot 10^{-3}$	0.110
	100.0	20	$2.07 \cdot 10^{-3}$	0.115
	110.0	20	$6.09 \cdot 10^{-3}$	0.339
	120.0	23	0.0175	0.971
	130.0	20	0.0500	2.78
	140.0	22	0.1121	6.23
	150.0	20	0.259	14.4
<b>4</b>	67.0	5.9	$9.34 \cdot 10^{-5}$	$5.19 \cdot 10^{-3}$
	77.0	5.7	$2.73 \cdot 10^{-4}$	0.0152
	87.0	5.8	$1.136 \cdot 10^{-3}$	0.0631
	97.0	5.9	$3.46 \cdot 10^{-3}$	0.192
	107.0	5.7	$9.41 \cdot 10^{-3}$	0.535
	117.0	5.7	0.0286	1.59
	127.0	5.3	0.0839	4.66

Tab. 7. Molare Wärmekapazitäten der kristallinen Tetraphenylethane **3** und **4** aus DSC-Messungen und Rechenwerte für die Gasphase

	$T$ [K]	$C_p(\text{c})^{\text{a)}$ DSC	$C_p(\text{g})$ exp.	$C_p(\text{g})^{\text{b)}$ Benson [cal/mol]	$C_p(\text{g})^{\text{c)}$ MM2	$\Delta C_p^{\text{d)}$ Benson
<b>3</b>	298	95.7	—	85.2	80.7	10.5
	400	130.5	—	114.7	—	15.8
<b>4</b>	298	96.7	—	85.7	81.0	11.0
	400	131.5	—	115.8	—	15.7
Toluol	298	—	24.7	—	23.3	—

<sup>a)</sup> DSC-Messungen. — <sup>b)</sup> Inkremente nach Benson und Buss<sup>34)</sup>. — <sup>c)</sup> Kraftfeldberechnungen mit dem erweiterten MM2-Kraftfeld<sup>16b)</sup> und dem zur Berechnung von  $C_p$ -Werten modifizierten Programm Bigstrain-3<sup>48)</sup>. — <sup>d)</sup>  $\Delta C_p = C_p(\text{c}) - C_p(\text{g})$ .

tration von **3** und **4** gaschromatographisch bestimmt (GC-Bedingungen s. unter Synthesen). Aus jeweils acht bis zehn Proben mit unterschiedlichem Zersetzungsgrad (0.5–3 Halbwertszeiten) wurden die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  ermittelt (Tab. 3). Die Ausgleichsrechnung der Eyring-Korrelation wurde durchgeführt unter Berücksichtigung des Logarithmus der Streubreite jedes  $k$ -Wertes<sup>45)</sup>. Die ermittelten Aktivierungsdaten finden sich in Tab. 3.

**Kraftfeldrechnungen:** Die berechneten Strukturdaten der Moleküle wurden zunächst erzeugt mit dem Programm ChemX<sup>46)</sup> (Molecular Modelling) und dann mit dem Kraftfeldprogramm MM2<sup>47)</sup> die Vorzugskonformation ermittelt [ $\Delta H_f^0(\text{g}) = 90.3$  (**3**), 94.6 (**4**) kcal/mol]. Die Wärmekapazitäten wurden dann mit Bigstrain-3<sup>48)</sup> errechnet, das eigens hierfür erweitert wurde. In Bigstrain und MM2 wurden die Parameter für Alkylbenzole<sup>16b)</sup> verwendet (Tab. 7). Die Bildungsenthalpie von **6** wurde mit dem Programm MM2P<sup>47)</sup> unter ausschließlicher Verwendung der darin enthaltenen Parameter errechnet.

#### CAS-Registry-Nummern

**1:** 4471-17-4 / **2:** 2216-49-1 / **3:** 632-50-8 / **4:** 2294-94-2 / **5:** 2154-56-5 / Ph<sub>3</sub>CH: 519-73-3 / PhCH<sub>2</sub>Br: 100-39-0 / Ph<sub>2</sub>CHBr: 776-74-9

<sup>1)</sup> 29. Mitteilung: M. A. Flamm-ter Meer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Thermochim. Acta* **107** (1986) 331.

<sup>2)</sup> *Substituent Effects in Radical Chemistry* (H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, Eds.), NATO ASI Series, Serie C, Bd. 189, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht 1986.

<sup>3)</sup> R. Merényi, Z. Janousek, H. G. Viehe, *Lit.*<sup>2)</sup>, S. 301.

<sup>4)</sup> H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Lit.*<sup>2)</sup>, S. 199. H. Birkhofer, J. Hädrich, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **99** (1987) 592; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 573; H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **99** (1987) 807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 770.

<sup>5)</sup> G. Leroy, D. Peeters, M. Sana, C. Wilante, *Lit.*<sup>2)</sup>, S. 1.

<sup>6)</sup> S. A. Liebmann, D. R. Dalton, T. Knudson, G. Underwood, *J. Magn. Reson.* **10** (1973) 85.

<sup>7)</sup> K. Schreiner, A. Berndt, F. Baer, *Mol. Phys.* **26** (1973) 929.

<sup>8)</sup> S. M. Adams, S. Bank, *J. Comput. Chem.* **4** (1983) 470.

<sup>9)</sup> B. Bockrath, E. Bittner, J. McCrew, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 135.

<sup>10a)</sup> P. Andersen, *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 629. — <sup>10b)</sup> P. Andersen, B. Klewe, *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 2599.

<sup>11)</sup> D. F. McMillen, D. M. Golden, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **33** (1982) 493.

<sup>12)</sup> M. J. Manka, R. L. Brown, S. E. Stein, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 5421.

<sup>13)</sup> S. E. Stein, D. M. Golden, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 839.

<sup>14)</sup> Übersicht: C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* **130** (1985) 1.

- <sup>15</sup> H. Birkhofer, J. Hädrich, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **99** (1987) 807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 770.
- <sup>16</sup>  $H_s = H_f^0(g) - H_f^N(g)$ . Der spannungsfreie Referenzwert  $H_f^N(g)$  errechnet sich aus Gruppeninkrementen. Wir benutzen einheitlich Schleyers Inkremente für Alkane<sup>16a)</sup>, ergänzt für Alkylbenzole<sup>16b)</sup>. — <sup>16a)</sup> P. v. R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2377. — <sup>16b)</sup> H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **116** (1983) 86.
- <sup>17</sup> J. Allemand, R. Gerdil, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34** (1978) 2214.
- <sup>18</sup> J. M. McBride, *Tetrahedron* **30** (1974) 2009, und dort zitierte Literatur.
- <sup>19</sup> A. K. Zarkadis, W. P. Neumann, R. Marx, W. Uzick, *Chem. Ber.* **118** (1985) 450.
- <sup>20</sup> Aus den in Lit.<sup>12)</sup> angegebenen Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von **4** in Mesitylen errechnen sich (Rechenmethode nach Lit.<sup>45)</sup>, s. exp. Teil) folgende Aktivierungsdaten:  $\Delta H^\ddagger = 46.5 \pm 0.2$  kcal/mol,  $\Delta S^\ddagger = 11.2 \pm 0.4$  e.u.,  $\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 39.9$  kcal/mol.
- <sup>21</sup>  $\Delta H_c(c) = 3248.4 \pm 0.3$  (3) bzw.  $3250.1 \pm 0.3$  kcal/mol (4); J. Coops, D. Mulder, J. W. Dienske, J. Smittenberg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **72** (1953) 785.
- <sup>22</sup> J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, S. 193, Academic Press, London 1970.
- <sup>23</sup> <sup>23a)</sup> E. G. Lovering, O. M. Nor, *Can. J. Chem.* **40** (1962) 199. — <sup>23b)</sup> E. G. Lovering, K. J. Laidler, *Can. J. Chem.* **38** (1962) 2367. — <sup>23c)</sup> M. Ducros, J. F. Gruson, H. Sanier, *Thermochim. Acta* **36** (1980) 39.
- <sup>24</sup> G. Hellmann, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1808.
- <sup>25</sup> H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselmann, C. Rüchardt, B. Kitschke, H. J. Lindner, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3441.
- <sup>26</sup> <sup>26a)</sup> M. Gomberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **33** (1900) 3150. — <sup>26b)</sup> W. Th. Nauta, D. Mulder, *Rec. Trav. Chim.* **58** (1939) 1070.
- <sup>27</sup> K. Ziegler, W. Deparade, *Liebigs Ann. Chem.* **567** (1950) 123.
- <sup>28</sup> M. Gomberg, L. H. Cone, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **39** (1906) 1461.
- <sup>29</sup> G. Kratt, H.-D. Beckhaus, W. Bernlöhr, C. Rüchardt, *Thermochim. Acta* **62** (1983) 279.
- <sup>30</sup> M. A. Flamm-ter Meer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Thermochim. Acta* **79** (1984) 81.
- <sup>31</sup> Fa. Netzsch, Selb, Laborbericht 820.559/86, Gleichgewichtsdampfdrucke bestimmt mit der Dampfdruckwaage Modell 433.
- <sup>32</sup> Dr. R. M. Clay, University of Stirling, Stirling FK9 4LA, Schottland, persönliche Mitteilung, 1984. Zur Meßmethode s. R. M. Clay, S. Corr, G. Keeman, W. V. Steele, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2070.
- <sup>33</sup> <sup>33a)</sup> Lit.<sup>22)</sup>, S. 102. — <sup>33b)</sup> Lit.<sup>22)</sup>, S. 153.
- <sup>34</sup> S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw, R. Walsh, *Chem. Rev.* **69** (1969) 279.
- <sup>35</sup> C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **97** (1985) 531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 529.
- <sup>36</sup> D. A. Dougherty, F. M. Llort, K. Mislow, J. F. Blount, *Tetrahedron* **34** (1978) 1301.
- <sup>37</sup> W. Tsang, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 352.
- <sup>38</sup> G. Hellmann, S. Hellmann, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3364.
- <sup>39</sup> Die angegebene Streubreite ( $\pm s$ ) von  $H_R$  [= Wurzel aus der Summe der Varianzen ( $s^2$ ) der Meßwerte bzw. Korrelationen] berücksichtigt auch die Standardabweichung der Bildungsenthalpie von **3** bzw. **4**.
- <sup>40</sup> S. Hellmann, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2238.
- <sup>41</sup> Der verwendete  $H_R$ -Wert von **5** entspricht einem „gewichteten Mittel“ aus verschiedenen Quellen. Seine abgeschätzte Unsicherheit (Lit.<sup>11)</sup>) wurde hier nicht berücksichtigt.
- <sup>42</sup> E. E. Fleck, R. K. Preston, H. L. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) 1419.
- <sup>43</sup> H. E. Zieger, I. Angres, D. Mathisen, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2580.
- <sup>44</sup> W. N. Hubbard, D. W. Scott, G. Waddington, in F. D. Rossini (Eds.), *Combustion Calorimetry*, Bd. I, S. 79, Pergamon Press, Oxford 1956.
- <sup>45</sup> R. J. Cvetanovic, D. L. Singleton, *Int. J. Chem. Kinet.* **9** (1977) 481.
- <sup>46</sup> Chem-X, developed and distributed by Chemical Design Ltd, Oxford, England.
- <sup>47</sup> N. L. Allinger, H. L. Flanagan, *J. Comput. Chem.* **4** (1983) 399.
- <sup>48</sup> R. B. Nachbar, Jr., K. Mislow, BIGSTRN-3, QCPE No. 514.

[184/89]

## Addition of *E*- and *Z*-Pentenylboronates to Ketones

Reinhard W. Hoffmann\* and Thomas Sander

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität,  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/L.

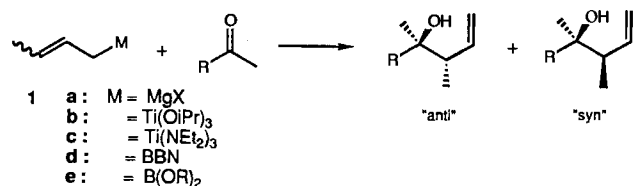
Received June 22, 1989

**Key Words:** Allylboration reaction / Alcohols, tertiary, stereoselective formation

The isomerically pure *Z*- and *E*-pentenylboronates **2** and **3** were added to ketones under 4 to 8 kbar pressure resulting in the homoallyl alcohols **10**–**13** with different diastereoselectivities. These reactions were considered as models for the

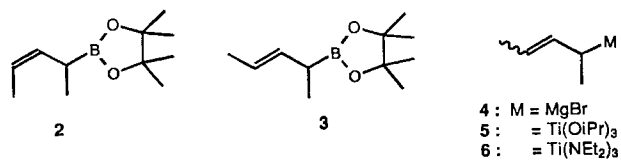
addition of other *Z*- and *E*-pentenylmetal compounds to ketones. The diastereoselectivities obtained in the addition of the configurationally undefined pentenyl Grignard (**4**) and titanium reagents (**5**, **6**) is discussed against this background.

The diastereoselectivity of the addition of crotyl Grignard reagents (**1a**) to ketones has not been investigated in detail<sup>2)</sup>. However, good levels of *anti*-stereoselectivity were reported for the addition of crotyltitanium compounds (**1b**, **1c**)<sup>3)</sup> or of crotyl-9BBN (**1d**)<sup>4)</sup> to ketones.



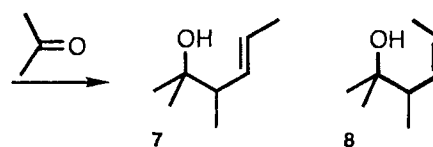
One problem affecting stereoselectivity is, that crotyl metallic reagents undergo rapid metallotropic 1,3-shifts. Hence, even when the *E* isomer of **1** is favored in the equilibrium, reactions originating from the *Z* isomer of **1** cannot be excluded. Second, the addition of crotyl metallic compounds, e.g. that of the Grignard reagent **1a**, may be reversible<sup>2)</sup>, i.e. the *anti*/*syn* product ratio may be under thermodynamic control. Hence, the configurational stability of *E*- and *Z*-crotylboronates<sup>5)</sup> (**1d**) as well as their irreversible addition to a carbonyl group should reveal the stereoselectivity of the individual reagents and could lead to higher diastereoselectivity on addition to ketones.

In view of the ready availability of racemic *Z*- and *E*-pentenylboronates **2** and **3**<sup>6)</sup>, we initiated a study of their addition to representative methyl ketones. We were interested to compare the stereoselectivity of these addition reactions with that of the pentenyl Grignard **4** and titanium reagents **5**, **6**.



Addition of an unhindered crotylboronate to cyclohexanone at room temperature has been achieved before<sup>7)</sup>, however, that of other allylboronates to ketones met with difficulties<sup>8)</sup>. The addition can, however, be catalysed by Lewis acids such as AlCl<sub>3</sub><sup>9)</sup>. Furthermore, such addition reactions can also be carried out under high pressure<sup>10)</sup>. For this reason we studied the addition of **2** and **3** to ketones under high pressure conditions.

Reaction of the *Z* isomer **2** with 4 equivalents of acetone in petroleum ether for 4–5 days at 4 kbar resulted in a 30–40% (by GC analyses) conversion into the alcohols **7** and **8**. A quantitative reaction could be achieved by reaction for 3 days at 8 kbar. The homoallylic alcohol **7** with the *E*-configured double bond is the predominant product.

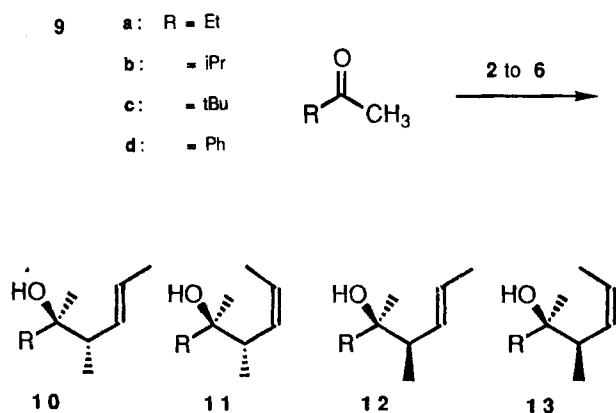


<b>2</b> :	98	:	<b>2</b>
<b>3</b> :	33	:	<b>67</b>
<b>4</b> :	24	:	<b>76</b>
<b>5</b> :	9	:	<b>91</b>
<b>6</b> :	1	:	<b>99</b>

Under the latter conditions the *E* isomer **3** added to acetone as well giving the adducts **7** and **8** in a notably different ratio. Addition of the Grignard or titanium reagents **4**–**6** to acetone resulted again in different product ratios, the titanium reagents favoring the product **8** with a *Z*-configured double bond.

Addition of these pentenyl metal compounds to other methyl ketones can lead to four diastereomeric alcohols **10**–**13**. A quantitative conversion of the more reactive *E*-pentenylboronate was observed in the reaction with the ke-

tones **9a**, **9b**, and **9d** at 8 kbar. Only on reaction with pinacolone (**9c**), the conversion remained lower (75%).



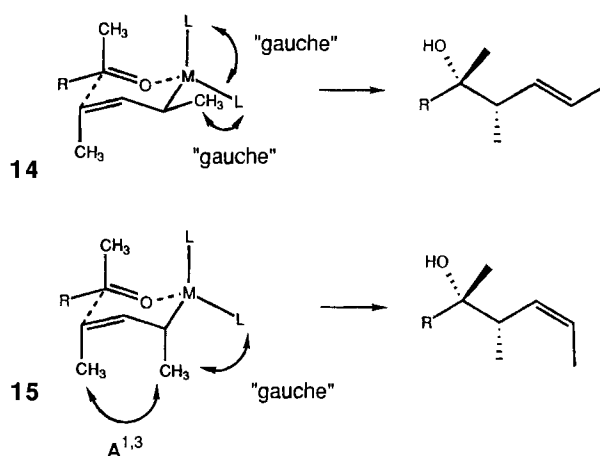
The less reactive *Z* isomer **2** did not react at all with pinacolone under the above conditions. Moreover, on addition to acetophenone a 90% conversion was noticed only. Reaction with **9a** and **9b** was quantitative. The diastereomer ratios were determined by capillary GC and are recorded in Table 1 together with the results obtained on addition of the other pentenyl metal reagents **4–6** to the same ketones. There are marked and significant differences in the diastereomer ratios.

Table 1. Product ratios (normalized to 100%) obtained in the addition reaction of pentenyl metal compounds to methyl ketones

		10	11	12	13
R = Et	2	49.4	1.5	48.1	1.0
	3	19.7	52.2	10.1	17.7
	4	13.6	55.8	9.3	21.3
	5	6.5	68.9	1.6	23.0
	6	0	87.9	0	12.1
	R = iPr	2	47.4	1.6	51.0
3		25.6	74.4	0	0
4		18.2	65.7	8.5	7.6
5		8.8	87.6	0	3.6
6		0.4	98.9	0.1	0.6
R = tBu		2	—	—	—
	3	25.8	74.2	0	0
	4	12.9	84.4	2.0	0.3
	5	2.4	97.6	0	0
	6	0.1	99.9	0	0
	R = Ph	2	0.6	1.6	93.2
3		23.9	70.9	5.2	0
4		10.1	54.5	10.7	24.7
5		5.3	83.8	2.0	8.9
6		0	90.9	0	9.1

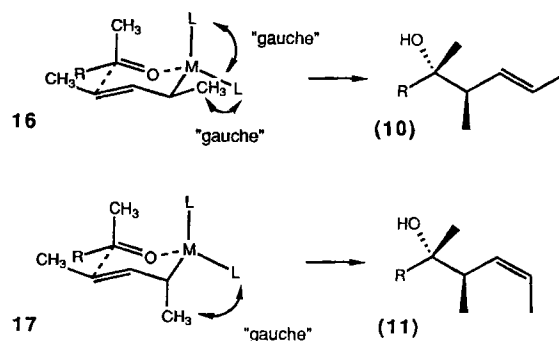
## Discussion

Addition of the *Z*-pentenylboronate **2** to acetone led to the *E* isomer **7** of the product with high selectivity. This reaction could proceed through either of two transition states, **14** and **15**.



The latter is destabilized relative to **14** by allylic 1,3-strain<sup>11</sup> of ca. 3–4 kcal between the allylic and vinylic methyl groups. In **14**, however, the allylic methyl group suffers one more *gauche* interaction with the ligands L at boron<sup>12</sup>. The net result — a 98:2 selectivity in favor of **7** — can thus be rationalized. The high preference for the formation of the product with an *E*-double bond (**10** and **12** versus **11** and **13**) was manifest in the addition of **2** to the other ketones **9** as well.

On addition of the isomeric *E*-pentenylboronate **3** to acetone, the two possible transition states **16** and **17** differ less in energy. The attendant 2:1 selectivity in favor of the *Z* isomer **8** of the homoallylic alcohol demonstrates the destabilizing effect of the additional *gauche* interaction of the allylic methyl group in **16** with the ligands at boron (ca. 0.4 kcal).

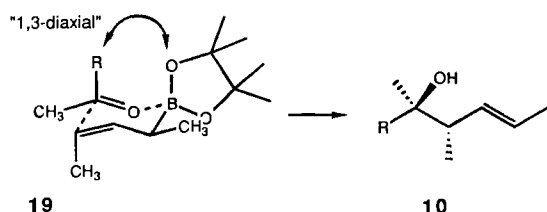
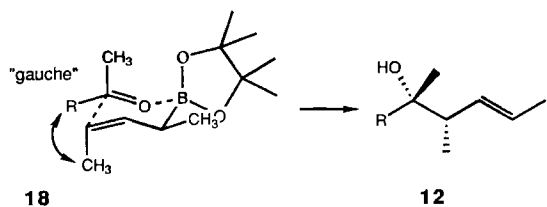


In the addition of the Grignard reagent **4** to acetone the homoallylic alcohol **8** with a *Z*-double bond is again formed preferentially. This suggests that the Grignard reagent **4** reacts predominantly through its *E* form. Concerning the geometry of the double bond in the resulting alcohols, the slightly higher *Z*-preference for the reaction of **4** compared to that of **3** suggests that the *gauche* interactions between the ligands L and the allylic methyl group are more marked in the Grignard addition than in that of the *E*-pentenylboronate **3**. This can be ascribed to the larger bulk of the THF ligands on magnesium (compared to the pinacol residues on boron) which overrules the effects of the longer C–Mg bond in the reactions of **4** compared to the short C–B bond in the reactions of **3**. No wonder that with even



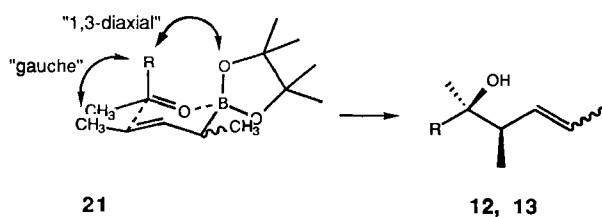
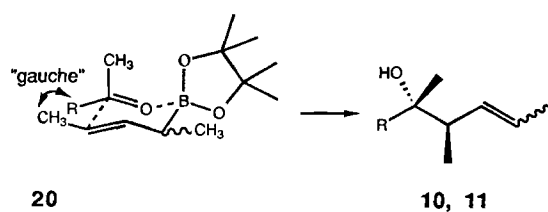
more bulky ligands in the titanium reagents **5** and **6** selectivity towards the formation of **8** via the transition state **17** increases even further.

On addition of the *Z*-pentenylboronate **2** to the other ketones **9**, simple diastereoselection is determined by a competition between the transition states **18** and **19**.



This competition is controlled by a choice of the group *R* on the ketone between a *gauche* interaction with the vinylic methyl group across the newly forming C—C bond in transition state **18** or a 1,3-diaxial interaction with the oxygen ligand on boron in transition state **19**. For *R* = ethyl or isopropyl, the competition is balanced. With *R* = phenyl, transition state **18** is favored by a considerable margin. This suggests that the phenyl group wants to be coplanar with the carbonyl group in the transition state, a situation that would lead to considerable strain in transition state **19**.

On addition of the *E*-pentenylboronate **3** to the ketones **9**, the transition states of type **20** and **21** have to be considered.

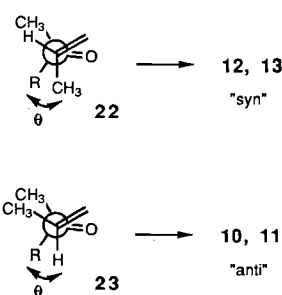


In **21** the residue *R* suffers both from an 1,3-interaction with the oxygen on boron and a *gauche* interaction with the vinylic methyl group. In **20** only the latter destabilization with respect to *R* prevails. As the residue *R* gets progressively bulkier than the methyl group the reaction should

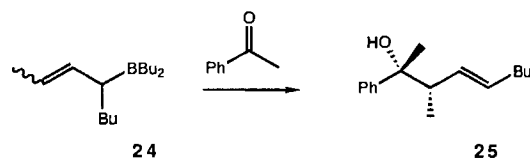
proceed increasingly via transition state **20**. The values, 72% for *R* = ethyl, 95% for *R* = phenyl, 100% for *R* = isopropyl or *tert*-butyl bear out this point. Finally, among the transition states **20** a (2 to 3):1 preference for the ones giving the *Z* olefin is found throughout the series. This preference is the same as on addition of **3** to acetone and does not depend on the size of *R*.

When the product distributions of the Grignard addition to the ketones **9** are inspected against this background, again, the higher preference for the formation of a *Z* olefin (compared to the addition of the *E*-pentenylboronate) is seen throughout the series. Second, the **10**, **11**/**12**, **13** (*anti*/*syn*) ratio of the products suggests that the Grignard reagent **4** adds predominantly, but not exclusively, through its *E* isomer. The fraction reacting through the *Z* isomer of the Grignard reagent depends on the nature of the ketone. It decreases in the order *R* = phenyl 35%, *R* = ethyl 31%, *R* = isopropyl 16%, *R* = *tert*-butyl 2%. Again, this is consistent with the phenyl group being coplanar to the carbonyl group in the transition state of the type **18**. The same effects are seen on reaction of the titanium reagents **5** and **6**. These show an even smaller propensity compared to the Grignard reagent **4** to react via their *Z* form to give the *syn*-alcohols **12** and **13**. The effect of the size of the *R* group in the ketone is manifest also in the reaction of the titanium reagents.

Steric bulk in the ketone thus leads to a higher proportion of the *anti* products **10** and **11**. This is a consequence of a competition between reactions through the transition states of type **18**, giving the *syn* product, and **20**, giving the *anti* products. The dependence on the bulk of the ketone residue *R* suggests that the projection along the newly formed carbon—carbon bond may be as in **22** for transition state **18**, and as in **23** for transition state **20**, i.e. the dihedral angle  $\Theta$  might be smaller than  $60^\circ$ .



From a preparative point of view, the highest selectivity (93%) towards the *syn* diastereomer was recorded for the addition of the *Z*-pentenylboronate **2** to acetophenone giving **12d**. A similarly high selectivity (>90%) was reported for the addition of **24** to acetophenone<sup>13</sup>. The product **25** corresponds structurally to **12d**. This suggests that **24**, a flunctional molecule, may react via its *Z* isomer preferentially.

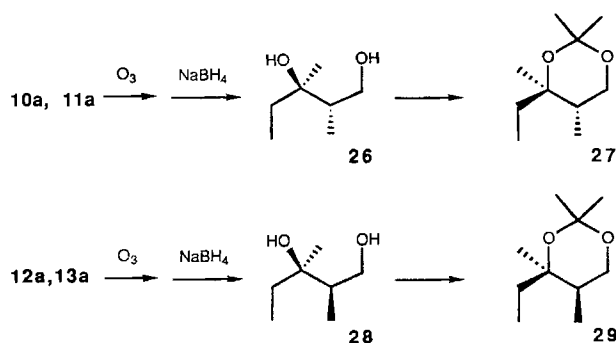


The highest diastereoselectivities towards the *anti* diastereomers **11** have been attained with the titanium reagent **6** having the bulkiest ligands on the metal.

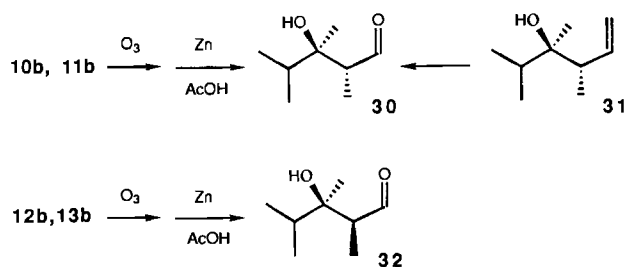
### Stereochemical Assignment of the Alcohols 10–13

The mixtures of the alcohols **10**–**13** could be separated readily by MPLC into the *E/Z* pairs **10**, **11** and **12**, **13**, the structural assignments of which are detailed below. In a given pair the *E/Z* ratio could be established from the  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra. Since the ratios were sufficiently different from 1:1 in all cases, the ratios from the  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra have been used to assign the GC retention times.

**3,4-Dimethyl-5-hepten-3-ols (10a–13a)**: The alcohol mixture obtained from the addition of the Grignard reagent **4** to butanone (**9a**) was separated into two fractions, each contained both an *E* and a *Z* isomer. After ozonolysis and reductive workup, each fraction led to a single diol **26** and **28**, respectively. Unambiguous structural assignment was possible from the  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of the derived acetonides **27** and **29**.

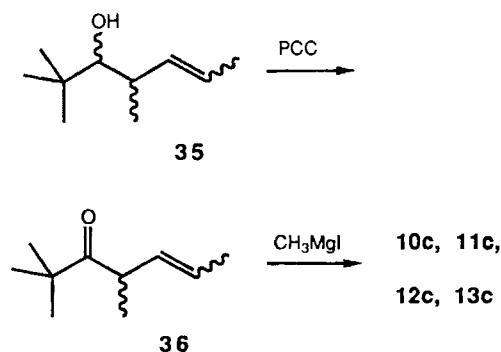
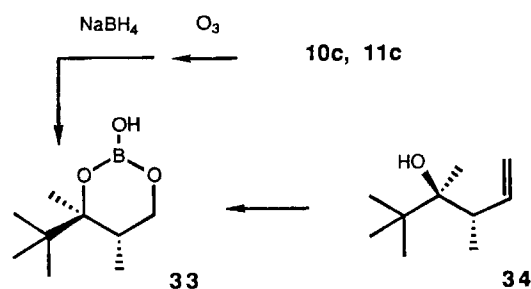


**2,3,4-Trimethyl-5-hepten-3-ols (10b–13b)**: The alcohol mixture from the addition of the Grignard reagent **4** to 3-methylbutanone (**9b**) was separated into two fractions containing two isomers each. Separate ozonolyses led to single aldehydes **30** and **32**, respectively.



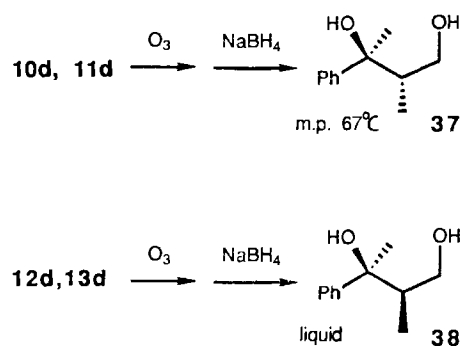
A sample of **31** of 97% diastereomeric purity and known relative configuration<sup>14</sup> was ozonized to give the aldol **30**, the structure of which was thus established.

**2,2,3,4-Tetramethyl-5-hepten-3-ols (10c–13c)**: The mixture of alcohols obtained by the addition of the Grignard reagent **4** to pinacolone was purified by MPLC to give an *E/Z* pair of alcohols. Ozonolysis followed by  $\text{NaBH}_4$  reduction gave a single stable borate **33**. The same borate was obtained by ozonolysis of a sample of **34** of presumed *anti* configuration<sup>14</sup>.



In order to obtain data for the *syn* isomers **12c** and **13c**, the Grignard reagent **4** was added to pivaldehyde to give the alcohols **35**. Oxidation furnished the ketones **36** and subsequent addition of methyl magnesium bromide resulted in a mixture of alcohols containing now substantial amounts of the isomers **12c** and **13c**. The mixture was separated by MPLC into two fractions comprising **10c, 11c**, and **12c, 13c**, allowing the characterization of **12c** and **13c** by  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra and GC retention times.

**3-Methyl-2-phenyl-4-hexen-2-ols (10d–13d)**: The mixture of alcohols obtained from the addition of the Grignard reagent **4** to acetophenone was separated into two fractions, each containing a *Z*- and an *E*-alcohol. Ozonolyses of each fraction followed by  $\text{NaBH}_4$  reduction gave a single diol each, one being a solid of m.p.  $67^\circ\text{C}$ , the other a liquid. The diols **37** and **38** had been described before<sup>15</sup>, the former as a solid of m.p.  $69^\circ\text{C}$ , the latter as a liquid.



We are grateful to the *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (SFB 260) and the *Fonds der Chemischen Industrie* for support of this study. We thank Prof. *F. Hensel*, University of Marburg, and Prof.

F. G. Klärner, University of Bochum, for permission to use their high-pressure equipment. We would like to thank the *BASF Aktiengesellschaft* for supply of chemicals.

## Experimental

All temperatures quoted are not corrected. —  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR: Bruker AC 300. — Column chromatography: Kieselgel 60, 63–200  $\mu\text{m}$ , Merck, Darmstadt. — Medium pressure chromatography: 27  $\times$  3.5 cm column with Li-Chroprep Si 60, Merck, Darmstadt. — Preparative gas chromatography: Wilkens Aerograph A-90-P3, 1.5 m  $\times$  0.6 cm column with 5% Apiezon on Chromosorb G, AW, DMCS, 60–80 mesh, 200 ml He/min. — Analytical gas chromatography: Siemens Sichromat 3, column "A": 30 m  $\times$  0.32 mm capillary column with Supelcowax-10; column "B": 30 m  $\times$  0.3 mm capillary column with SE-52.

1) *2,3-Dimethyl-4-hexen-2-ol* (**7**, **8**): To 12 ml of a 0.79 M solution of the Grignard reagent **4**<sup>6</sup> (9.5 mmol) in THF was added at 0°C under stirring 0.55 g (9.5 mmol) of acetone. After 30 min at 0°C and 60 min at room temperature 10 ml of saturated aqueous  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution was added. The precipitate was dissolved by dropwise addition of 1 N hydrochloric acid. The mixture was extracted twice with 10 ml of ether and the combined organic phases were washed twice with 20 ml each of saturated aqueous NaCl solution. The organic phases were dried with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and concentrated. The crude product was chromatographed over 50 g of silica gel with ether/petroleum ether (b.p. 40–60°C), 1:3, to give 0.89 g (77%) of the alcohols **7** and **8**. Gas-chromatographic analysis on column A, 80°C, showed **7** to elute after 5.4 min, **8** after 5.7 min.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$  (128.2) Calcd. C 74.94 H 12.58  
Found C 74.82 H 12.59

**7** (*E* isomer):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.96 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 3H), 1.09 (s, 3H), 1.13 (s, 3H), 1.65 (dd,  $J$  = 6.2 and 1.3 Hz, 3H), 1.6 (broad, 1H), 2.10 (quint,  $J$  = 7.3 Hz, 1H), 5.23–5.57 (m, 2H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.6, 18.0, 26.1, 26.9, 48.2, 72.2, 126.9, 132.9.

**8** (*Z* isomer):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.94 (d,  $J$  = 6.9 Hz, 3H), 1.11 (s, 3H), 1.15 (s, 3H), 1.62 (dd,  $J$  = 6.7 and 1.7 Hz, 3H), 1.6 (broad, 1H), 2.53 (dq,  $J$  = 10.3 and 6.9 Hz, 1H), 5.23–5.57 (m, 2H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.1, 15.6, 26.4, 26.5, 42.0, 72.8, 125.2, 132.6.

100 mg (0.5 mmol) of 4,4,5,5-tetramethyl-2-[(*Z*)-1-methyl-2-butenyl]-1,3,2-dioxaborolane<sup>6</sup> (**2**), 116 mg (2.0 mmol) of acetone, and 2 g of petroleum ether (b.p. 40–60°C) were mixed and pressurized in a Teflon tube for 3 d to 8 kbar. The mixture was concentrated i.vac. and the residue taken up in 2 ml of ether. Two ml of saturated aqueous  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution and one drop of 1 N hydrochloric acid were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with 2 ml of ether. The combined organic phases were washed twice with 3 ml each of saturated aqueous NaCl solution. The organic phase was dried with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The product ratio and the conversion was determined by GC.

To a solution of 2.5 ml (2.15 mmol) of 0.86 N pentenylmagnesium chloride in THF was added at –78°C a solution of 0.60 g (2.3 mmol) of chlorotitanium triisopropoxide in 2 ml of THF. After 3 h at this temperature, 116 mg (2.0 mmol) of acetone was added. After allowing to reach room temperature over night, 3 ml of 1 N hydrochloric acid was added. The organic phase was washed twice with 3 ml each of saturated aqueous  $\text{NaHCO}_3$  solution and saturated aqueous NaCl solution. After drying over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  the product ratio was determined by GC.

To a solution of 1.8 ml (1.55 mmol) of 0.86 N pentenylmagnesium chloride in THF was added at 0°C 0.51 g (1.7 mmol) of chloroti-

tanium tris(diethylamide). After 12 h at room temperature, the mixture was cooled to –78°C and 93 mg (1.6 mmol) of acetone was added. After stirring for 4 h, 2 ml of 1 N hydrochloric acid was added and the mixture was allowed to reach room temperature. It was washed twice with 1 ml each of saturated aqueous  $\text{NaHCO}_3$  solution and saturated aqueous NaCl solution. After drying over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  the product ratio was determined by GC.

2) *3,4-Dimethyl-5-hepten-3-ol* (**10a**–**13a**): 12.6 mmol of **4** and 0.98 ml (11 mmol) of butanone were allowed to react as described under 1). Chromatography on 70 g of silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (b.p. 40–60°C), 1:6, gave 1.23 g (79%) of a mixture of alcohols **10a**–**13a**. The diastereomer ratio was determined by GC (column B, 70°C). **10a** eluted after 26.3 min, **11a** after 25.7 min, **12a** after 27.1 min, **13a** after 27.6 min.

The crude product was separated by MPLC using ethyl acetate/petroleum ether (b.p. 40–60°C), 1:6. Fraction 1 contained **10a** and **11a**; fraction 2 contained **12a** and **13a**.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$  (142.2) Calcd. C 76.00 H 12.75  
Fraction 1: Found C 76.25 H 12.51  
Fraction 2: Found C 75.80 H 12.51

(*3R^\*,4S^\*,5E*)-*3,4-Dimethyl-5-hepten-3-ol* (**10a**):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.87 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 3H), 0.93 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 3H), 1.02 (s, 3H), 1.45 (broad, 1H), 1.46 (q,  $J$  = 6.8 Hz, 2H), 1.66 (dd,  $J$  = 5.7 and 0.6 Hz, 3H), 2.17 (quint,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 5.28–5.58 (m, 2H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.5, 15.4, 18.0, 23.0, 32.2, 45.6, 73.7, 127.0, 132.8.

(*3R^\*,4S^\*,5Z*)-*3,4-dimethyl-5-hepten-3-ol* (**11a**):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.87 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 3H), 0.90 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 3H), 1.04 (s, 3H), 1.45 (broad, 1H), 1.48 (q,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 1.62 (dd,  $J$  = 6.7 and 1.8 Hz, 3H), 2.60 (dq,  $J$  = 10.2 and 6.9 Hz, 1H), 5.28–5.58 (m, 2H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.6, 13.1, 15.6, 23.0, 31.9, 39.7, 74.4, 125.5, 132.3.

(*3R^\*,4R^\*,5E*)-*3,4-Dimethyl-5-hepten-3-ol* (**12a**):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.86 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 3H), 0.95 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 3H), 1.04 (s, 3H), 1.40 (broad, 1H), 1.38–1.48 (m, 2H), 1.63 (dd,  $J$  = 5.4 and 0.8 Hz, 3H), 2.15 (quint,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 5.22–5.50 (m, 2H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.6, 15.0, 18.0, 23.3, 31.6, 46.5, 74.0, 126.4, 133.0.

(*3R^\*,4R^\*,5Z*)-*3,4-Dimethyl-5-hepten-3-ol* (**13a**):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.86 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 3H), 0.92 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 3H), 1.05 (s, 3H), 1.40 (broad, 1H), 1.38–1.48 (m, 2H), 1.60 (dd,  $J$  = 6.9 and 1.7 Hz, 3H), 2.55 (dq,  $J$  = 10.2 and 6.9 Hz, 1H), 5.22–5.50 (m, 2H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.8, 13.0, 15.0, 22.7, 31.9, 40.5, 74.6, 124.5, 132.7.

3) *2,3-Dimethyl-1,3-pentanediol* (**26** and **28**): Into a solution of 270 mg (1.9 mmol) of **10a**, **11a** [obtained as described under 2)] in 20 ml of anhydrous methanol was introduced a stream of ozone at –78°C until the blue color persisted. Excess of ozone was blown out by nitrogen. A solution of 144 mg (3.8 mmol) of  $\text{NaBH}_4$  and of 116 mg (2.9 mmol) of NaOH in 1 ml of water and 3 ml of ethanol was added dropwise. The mixture was allowed to reach room temperature and was stirred for 12 h at 50°C. The mixture was concentrated i.vac. and the residue was extracted 4 times with 5 ml each of ether. The organic phases were washed twice with 20 ml each of saturated aqueous NaCl solution. After drying with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , concentration gave 150 mg (60%) of **26** as a colorless oil.

(*2R^\*,3S^\**)-*2,3-Dimethyl-1,3-pentanediol* (**26**):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.79 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 3H), 0.90 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 3H), 1.11 (s, 3H), 1.52 (q,  $J$  = 7.4 Hz, 1H), 1.53 (q,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 1.82–1.92 (m, 1H), 3.1 (broad, 2H), 3.63 (dd,  $J$  = 10.9 and 4.2 Hz,

1H), 3.73 (dd,  $J = 10.9$  and  $4.2$  Hz, 1H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.2, 12.7, 21.9, 34.0, 40.9, 66.0, 76.4$ .

A mixture of **12a**, **13a** [fraction 2 obtained as described under 2)] was processed in the same way to give 54% of **28** as a colorless oil.

(2*R*\*,3*R*\*)-2,3-Dimethyl-1,3-pentanediol (**28**):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.90$  (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 0.91 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 1.20 (s, 3H), 1.43–1.57 (m, 2H), 1.73–1.83 (m, 1H), 2.8 (broad, 2H), 3.63–3.79 (m, 2H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.8, 12.3, 25.5, 30.0, 42.8, 65.8, 76.0$ .

For comparison, a 3:1 mixture of **26** and **28** was prepared according to ref.<sup>10</sup>. 2.0 g (15 mmol) of this mixture, 16 g of 2,2-dimethoxypropane, and 30 mg of *p*-toluenesulfonic acid were stirred for 18 h at room temperature. 1.5 ml of triethylamine was added, and the mixture was concentrated and the residue bulb-to-bulb distilled i.vac. Chromatography on 100 g of silica gel with ether/petroleum ether (b.p. 40–60°C), 1:3, gave 1.46 g (56%) of the dioxanes **27** and **29**.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (172.3) Calcd. C 69.72 H 11.70  
Found C 69.69 H 11.66

(4 $\alpha$ ,5 $\beta$ )-4-Ethyl-2,2,4,5-tetramethyl-1,3-dioxane (**27**):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.69$  (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 0.85 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H), 1.14 (s, 3H), 1.32 (s, 3H), 1.38 (s, 3H), 1.40–1.49 (m, 2H), 1.87–1.96 (m, 1H), 3.52–3.68 (m, 2H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.2, 12.1, 21.8, 25.1, 30.7, 34.1, 34.5, 62.6, 75.9, 97.7$ .

(4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ )-4-Ethyl-2,2,4,5-tetramethyl-1,3-dioxane (**29**):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.79$  (d,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 0.90 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H), 1.14 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 1.38 (s, 3H), 1.40–1.49 (m, 2H), 1.71–1.80 (m, 1H), 3.52–3.68 (m, 2H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.3, 12.4, 25.4, 26.4, 26.9, 30.2, 38.2, 62.7, 76.2, 97.8$ .

4) 2,3,4-Trimethyl-5-hepten-3-ol (**10b**–**13b**): 1.81 g (21.0 mmol) of 3-methyl-2-butanone was allowed to react with the Grignard reagent **4** as described under 2). The crude product was purified by distillation at 32°C/0.3 Torr to give 2.38 g (73%) of a mixture of alcohols. The diastereomer ratio was analyzed by GC (column B, 80°C). **10b** eluted after 30.5 min, **11b** after 29.8 min, **12b** after 31.6 min, **13b** after 32.2 min. The mixture was separated by MPLC with ethyl acetate/petroleum ether (b.p. 40–60°C), 1:10, into two fractions.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$  (156.3) Calcd. C 76.86 H 12.90  
Fraction 2 (**10b**, **11b**): Found C 76.96 H 12.84  
Fraction 1 (**12b**, **13b**): Found C 76.78 H 12.86

(3*R*\*,4*S*\*,5*E*)-2,3,4-Trimethyl-5-hepten-3-ol (**10b**):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$  (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H), 0.88 (d,  $J = 6.2$  Hz, 3H), 0.92 (d,  $J = 7.4$  Hz, 3H), 0.97 (s, 3H), 1.31 (s, 1H), 1.65 (d,  $J = 4.9$  Hz, 3H), 1.76 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 1H), 2.30 (quint,  $J = 6.9$  Hz, 1H), 5.33–5.55 (m, 2H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.2, 16.4, 17.3, 18.1, 19.5, 34.3, 43.6, 75.3, 126.6, 132.9$ .

(3*R*\*,4*S*\*,5*Z*)-2,3,4-Trimethyl-5-hepten-3-ol (**11b**):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.84$  (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H), 0.90 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 0.91 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H), 1.00 (s, 3H), 1.31 (s, 1H), 1.61 (dd,  $J = 6.7$  and  $1.7$  Hz, 3H), 1.76 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 1H), 2.71 (dq,  $J = 9.9$  and  $6.6$  Hz, 1H), 5.33–5.55 (m, 2H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.1, 15.4, 16.5, 17.5, 19.5, 34.5, 37.7, 75.8, 124.9, 132.3$ .

(3*R*\*,4*R*\*,5*E*)-2,3,4-Trimethyl-5-hepten-3-ol (**12b**):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.83$  (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 0.89 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H), 0.95 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 0.96 (s, 3H), 1.18 (broad, 1H), 1.64 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H), 1.78 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 1H), 2.27 (m, 1H), 5.27–5.46 (m, 2H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.4, 16.6, 17.5, 18.0, 19.7, 34.0, 43.8, 75.6, 125.6, 133.5$ .

(3*R*\*,4*R*\*,5*Z*)-2,3,4-Trimethyl-5-hepten-3-ol (**13b**):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.85$  (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 0.89 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H), 0.92 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 0.98 (s, 3H), 1.18 (broad, 1H), 1.59 (dd,  $J = 6.6$  and  $1.7$  Hz, 3H), 1.80 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 1H), 2.64 (dq,  $J = 9.7$  and  $6.8$  Hz, 1H), 5.28–5.46 (m, 2H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.9, 14.4, 16.7, 17.5, 19.4, 34.3, 37.9, 76.1, 123.4, 133.2$ .

5) (2*R*\*,3*S*\*)-3-Hydroxy-2,3,4-trimethylpentanal (**32**): 0.14 g (0.9 mmol) of a mixture of **12b**, **13b** [fraction 1 obtained as described under 4)] was dissolved in 20 ml of dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and ozonized at  $-78^\circ\text{C}$  as described under 3). To the cold reaction mixture was added 118 mg (1.8 mmol) of zinc powder, 270 mg (4.5 mmol) of acetic acid, and 65 mg (3.6 mmol) of water. The mixture was allowed to reach room temperature under stirring. After 12 h the mixture was filtered, washed with ether, and the combined filtrates were washed with saturated aqueous  $\text{NaHCO}_3$  solution and twice with saturated aqueous  $\text{NaCl}$  solution. After drying with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  the solution was concentrated and the residue was bulb-to-bulb distilled i.vac. to give 90 mg (69%) of the aldol **32** as a clear liquid. —  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.83$  (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 0.90 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H), 1.10 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 1.14 (s, 3H), 1.82 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 1H), 2.10 (broad, 1H), 2.50 (qd,  $J = 7.1$  and  $2.8$  Hz, 1H), 9.77 (d,  $J = 2.9$  Hz, 1H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.3, 16.1, 17.4, 20.8, 34.4, 52.9, 75.3, 206.1$ .

6) (2*R*\*,3*R*\*)-3-Hydroxy-2,3,4-trimethylpentanal (**30**): 0.50 g (3.2 mmol) of a mixture of **10b**, **11b** [fraction 2 obtained as described under 4)] was ozonized as described under 5) to give 0.37 g (80%) of **30**. —  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.85$  (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 0.89 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H), 1.02 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 1.04 (s, 3H), 1.72 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 1H), 2.29 (broad, 1H), 2.56 (qd,  $J = 7.1$  and  $1.9$  Hz, 1H), 9.84 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.1, 16.4, 16.6, 20.6, 35.1, 52.3, 76.1, 207.2$ .

680 mg (4.8 mmol) of **31**<sup>14)</sup> was subjected to a similar ozonolysis to give 0.57 g (82%) of **30**.

7) 2,2,3,4-Tetramethyl-5-hepten-3-ol (**10c** and **11c**): 1.38 ml (11.0 mmol) of pinacolone (**9c**) and 12.6 mmol of the Grignard reagent **4** were allowed to react as described under 2). The crude product was purified by chromatography over 100 g of silica gel with ether/petroleum ether (b.p. 40–60°C), 1:10, to give 1.55 g (83%) of **10c** and **11c**.

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$  (170.3) Calcd. C 77.58 H 13.02  
Found C 77.47 H 13.14

(3*R*\*,4*R*\*,5*E*)-2,2,3,4-Tetramethyl-5-hepten-3-ol (**10c**):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.996$  (d,  $J = 7.6$  Hz, 3H), 0.999 (s, 9H), 1.03 (s, 3H), 1.64 (dd,  $J = 6.8$  and  $1.7$  Hz, 3H), 1.67 (broad, 1H), 2.51 (dq,  $J = 8.5$  and  $6.9$  Hz, 1H), 5.35–5.60 (m, 2H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.1, 18.7, 18.9, 26.7, 38.7, 44.4, 76.4, 127.3, 134.7$ .

(3*R*\*,4*R*\*,5*Z*)-2,2,3,4-Tetramethyl-5-hepten-3-ol (**11c**):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.97$  (d,  $J = 5.9$  Hz, 3H), 0.99 (s, 9H), 1.06 (s, 3H), 1.62 (s, 1H), 1.64 (dd,  $J = 6.8$  and  $1.7$  Hz, 3H), 2.98 (dq,  $J = 9.9$  and  $6.5$  Hz, 1H), 5.35–5.60 (m, 2H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.3, 18.6, 19.0, 26.8, 37.4, 39.0, 77.6, 125.7, 133.8$ .

8) (4 $\alpha$ ,5 $\beta$ )-4-tert-Butyl-4,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-ol (**33**): 0.75 g (4.4 mmol) of **10c**, **11c** [obtained as described under 7)] was ozonized in 25 ml of anhydrous methanol at  $-78^\circ\text{C}$  as described under 3). To the resulting mixture was added a solution of 0.35 g (9.2 mmol) of  $\text{NaBH}_4$ , 0.28 g (7.0 mmol) of sodium hydroxide, in 2 ml of water and 6 ml of ethanol. After stirring for 3 h at room

temperature and 12 h at 40°C, 1.49 g (10.0 mmol) of triethanolamine was added. The mixture was concentrated i.vac. and the residue was partitioned between 10 ml of ether and 20 ml of saturated aqueous NH<sub>4</sub>Cl solution. The aqueous phase was extracted three times with 20 ml each of ether and the combined organic phases were washed three times with 50 ml each of saturated aqueous NaCl solution. After drying with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, concentration gave 300 mg (37%) of **33** as a colorless oil which crystallized slowly. **33** was twice recrystallized from 5 ml of petroleum ether (b.p. 40 to 60°C): m.p. = 69°C. — <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.85 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 0.97 (s, 9H), 1.12 (s, 3H), 2.24 (d, quint, *J* = 9.6 and 6.9 Hz, 1H), 3.65 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H), 3.66 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 3.81 (s, 1H). — <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.8, 16.9, 26.0, 35.0, 39.1, 66.2, 80.6. — <sup>11</sup>B NMR (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.69.

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>BO<sub>3</sub> (186.1) Calcd. C 58.10 H 10.29  
Found C 58.02 H 10.29

300 mg of (3*R*\*,4*R*\*)-2,2,3,4-tetramethyl-5-hexene-3-ol<sup>14</sup> (**34**) was similarly ozonized in methanol to give 160 mg (45%) of the borate **33** of m.p. 69°C. The spectra were identical to the sample obtained above.

9) 2,2,4-Trimethyl-5-hepten-3-ol (**35**): 1.29 g (15 mmol) of 2,2-dimethylpropanal was allowed to react with 17 mmol of the Grignard reagent **4** as described under 1). The crude product (1.94 g) was bulb-to-bulb distilled from a bath of 50°C at 0.02 Torr and subsequently chromatographed over 100 g of silica gel with ether/petroleum ether (b.p. 40–60°C), 1:10, to give 0.77 g (33%) of **35** as a 1:4 *E/Z* mixture.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O (156.3) Calcd. C 76.86 H 12.90  
Found C 76.85 H 13.05

(5*E*)-2,2,4-Trimethyl-5-hepten-3-ol (unknown relative configuration): <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.89 (s, 9H), 1.06 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H), 1.62 (broad, 1H), 1.65 (d, *J* = 4.8 Hz, 3H), 2.74–2.80 (m, 1H), 3.05 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 5.34–5.53 (m, 2H). — <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.1, 21.0, 26.6, 35.7, 38.3, 82.7, 126.0, 132.6.

(5*Z*)-2,2,4-Trimethyl-5-hepten-3-ol (unknown relative configuration): <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.89 (s, 9H), 1.01 (d, *J* = 6.1 Hz, 3H), 1.60 (dd, *J* = 6.5 and 1.4 Hz, 3H), 1.62 (broad, 1H), 2.77 (dq, *J* = 9.6, 6.9 and 2.8 Hz, 1H), 3.13 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H), 5.34–5.53 (m, 2H). — <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.9, 20.9, 26.6, 32.9, 35.7, 83.2, 122.9, 132.3.

10) 2,2,4-Trimethyl-5-hepten-3-one (**36**): To a solution of 0.76 g (4.9 mmol) of 2,2,4-trimethyl-5-heptene-3-ol (**35**) in 10 ml of *n*-hexane was added 15 g of pyridinium chlorochromate on alumina. After stirring for 3 h the mixture was filtered and the residue washed with 50 ml of petroleum ether (b.p. 40–60°C). The combined filtrates were concentrated to give 0.56 g of the crude ketone which was purified by chromatography over 50 g of silica gel with ether/petroleum ether (b.p. 40–60°C), 1:20, to give 0.43 g (57%) of **36** as a 1:4 *E/Z* mixture. For analysis a small sample was purified by GC at 80°C.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O (154.3) Calcd. C 77.87 H 11.76  
Found C 77.82 H 11.90

(5*E*)-2,2,4-Trimethyl-5-hepten-3-one: <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.08 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 1.10 (s, 9H), 1.60 (d, *J* = 5.8 Hz, 3H), 3.64 (quint, *J* = 7.1 Hz, 1H), 5.26–5.50 (m, 2H). — <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.8, 19.1, 26.1, 43.6, 44.9, 126.1, 131.9, 217.1.

(5*Z*)-2,2,4-Trimethyl-5-hepten-3-one: <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.06 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H), 1.10 (s, 9H), 1.65 (dd, *J* = 6.6 and 1.5 Hz, 3H), 3.98 (dq, *J* = 9.4 and 6.7 Hz, 1H), 5.26–5.50 (m,

2H). — <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.9, 18.8, 26.1, 38.8, 44.6, 123.9, 131.6, 217.4.

11) 2,2,3,4-Tetramethyl-5-hepten-3-ol (**10c–13c**): A solution of 0.35 g (2.3 mmol) of 2,2,4-trimethyl-5-hepten-3-one (**36**) in 1 ml of dry ether was added to a solution of 4.3 mmol of methylmagnesium iodide in 2 ml of ether at 0°C. After 30 min at 0°C and 2 h at room temperature 10 ml of saturated aqueous NH<sub>4</sub>Cl solution was added. The aqueous phase was extracted three times with 10 ml each of ether. The combined organic phases were washed with 20 ml of saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> and three times with 30 ml each of saturated aqueous NaCl solution. The solution was dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated i.vac. to give 0.32 g (82%) of **10c–13c**. GC analysis on column A at 80°C showed **10c** to elute after 10.56 min, **11c** after 10.33 min, **12c** after 16.0 min, **13c** after 19.4 min. The mixture was separated by chromatography over 25 g of silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (b.p. 40–60°C), 1:40, into two fractions. Fraction 1 (170 mg) contained a 1:4 mixture of **10c** and **11c**, fraction 2 (140 mg) contained a 1:4 mixture of **12c** and **13c**.

C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O (170.3) Calcd. C 77.58 H 13.02  
**12c, 13c**: Found C 77.45 H 12.84

(3*R*\*,4*S*\*,5*E*)-2,2,3,4-Tetramethyl-5-hepten-3-ol (**12c**): <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.94 (s, 9H), 1.01 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.07 (s, 3H), 1.23 (broad, 1H), 1.60–1.63 (m, 3H), 2.52 (quint, *J* = 7.3 Hz, 1H), 5.25–5.40 (m, 2H). — <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.6, 17.9, 20.0, 26.2, 39.1, 44.5, 77.2, 123.8, 135.9.

(3*R*\*,4*S*\*,5*Z*)-2,2,3,4-Tetramethyl-5-hepten-3-ol (**13c**): <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.94 (s, 9H), 0.96 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.11 (s, 3H), 1.23 (broad, 1H), 1.62 (dd, *J* = 6.6 and 1.4 Hz, 3H), 2.85 (dq, *J* = 9.7 and 6.9 Hz, 1H), 5.25–5.40 (m, 2H). — <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.7, 17.0, 17.3, 26.2, 38.1, 39.0, 77.8, 121.0, 135.2.

12) 3-Methyl-2-phenyl-4-hexen-2-ol (**10d–13d**): To a solution of 9.5 mmol of the pentenyl Grignard reagent **4** in THF was added at 0°C over 5 min under stirring 1.05 g (8.75 mmol) of acetophenone. The mixture was processed as described under 2). The crude product (1.72 g) was purified by chromatography over 100 g of silica gel with ether/petroleum ether (b.p. 40–60°C), 1:3, to give 0.94 g (57%) of a mixture of alcohols **10d–13d**. Analytical gas chromatography on column A at 130°C showed **10d** to elute after 18.9 min, **11d** after 22.6 min, **12d** after 19.2 min, **13d** after 21.5 min. MPLC separation with ethyl acetate/petroleum ether (b.p. 40–60°C), 1:20, resulted in two fractions. Fraction 1 (260 mg) contained **12d** and **13d**, fraction 2 (440 mg) contained **10d** and **11d**.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O (190.3) Calcd. C 82.06 H 9.53  
**10d, 11d**: Found C 82.05 H 9.77  
**12d, 13d**: Found C 81.89 H 9.75

(2*R*\*,3*R*\*,4*E*)-3-Methyl-2-phenyl-4-hexen-2-ol (**10d**): <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.91 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.55 (s, 3H), 1.68 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H), 2.11 (broad, 1H), 2.52 (quint, *J* = 7.1 Hz, 1H), 5.23–5.36 (m, 1H), 5.51–5.62 (m, 1H), 7.22–7.48 (m, 5H). — <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.9, 18.1, 25.2, 48.2, 75.8, 125.6, 126.5, 127.7, 132.4, 147.1.

(2*R*\*,3*R*\*,4*Z*)-3-Methyl-2-phenyl-4-hexen-2-ol (**11d**): <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.87 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.55 (s, 3H), 1.64 (dd, *J* = 6.8 and 1.7 Hz, 3H), 2.05 (broad, 1H), 2.87 (dq, *J* = 10.3 and 6.9 Hz, 1H), 5.23–5.31 (m, 1H), 5.57 (dq, *J* = 10.8 and 6.7 Hz, 1H), 7.22–7.48 (m, 5H). — <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.2, 15.7, 25.2, 42.9, 76.5, 125.8, 125.9, 126.5, 127.6, 132.1, 146.6.

(2*R*\*,3*S*\*,4*E*)-3-Methyl-2-phenyl-4-hexen-2-ol (**12d**): <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.80 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.48 (s, 3H), 1.67

(d,  $J = 5.9$  Hz, 3H), 1.90 (s, 1H), 2.45 (quint,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 5.27–5.57 (m, 2H), 7.20–7.41 (m, 5H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.3, 18.1, 28.5, 47.9, 75.9, 125.2, 126.2, 127.1, 127.7, 132.3, 147.1$ .

( $2R^*,3S^*,4Z$ )-3-Methyl-2-phenyl-4-hexen-2-ol (**13d**):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.79$  (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H), 1.49 (s, 3H), 1.56 (dd,  $J = 6.7$  and 1.7 Hz, 3H), 1.90 (s, 1H), 2.85 (dq,  $J = 10.2$  and 6.9 Hz, 1H), 5.27–5.57 (m, 2H), 7.20–7.41 (m, 5H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.0, 15.5, 28.1, 42.0, 76.5, 125.2, 126.3, 127.8, 132.0, 147.2$ .

13) 2-Methyl-3-phenyl-1,3-butanediol (**37** and **38**): 300 mg of the mixture of **10d** and **11d** [obtained as described under 12)] was ozonized as described under 3) to give after chromatography over 30 g of silica gel with ether/ethyl acetate/petroleum ether (b.p. 40–60°C), 1:1:3, 180 mg (63%) of **37** which crystallized slowly. It was twice recrystallized from 5 ml of petroleum ether (b.p. 40–60°C) to give a product of m.p. 67°C.

Likewise ozonolysis of 150 mg of a mixture of **12d** and **13d** [obtained as described under 12)] resulted in 60 mg (42%) of **38** as a colorless oil.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (180.3) Calcd. C 73.30 H 8.95

**37**: Found C 73.16 H 9.01

**38**: Found C 73.49 H 9.02

( $2R^*,3R^*$ )-2-Methyl-3-phenyl-1,3-butanediol (**37**):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.91$  (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 1.48 (s, 3H), 1.94–2.05 (m, 1H), 2.71 (broad, 1H), 3.35 (broad, 1H), 3.43–3.58 (m, 2H), 7.19–7.41 (m, 5H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.3, 25.7, 44.0, 66.2, 78.1, 125.0, 126.7, 128.1, 148.3$ .

( $2R^*,3S^*$ )-2-Methyl-3-phenyl-1,3-butanediol (**38**):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.74$  (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.93–2.04 (m, 1H), 2.98 (broad, 1H), 3.45–3.54 (m, 2H), 3.76 (broad, 1H), 7.18–7.36 (m, 5H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.7, 29.2, 44.2, 65.7, 78.1, 125.3, 126.6, 127.9, 146.0$ .

#### CAS Registry Numbers

**2**: 122519-38-4 / **3**: 98704-47-3 / **E-4**: 122488-94-2 / **Z-4**: 122489-23-0 / **E-5**: 122488-95-3 / **Z-5**: 122565-24-6 / **E-6**: 122488-96-4 / **Z-6**: 122565-25-7 / **7**: 70760-11-1 / **8**: 70760-10-0 / **9a**: 78-93-3 / **9b**: 563-80-4 / **9c**: 75-97-8 / **9d**: 98-86-2 / **10a**: 122480-97-5 / **10b**: 122489-05-8 / **10c**: 122489-11-6 / **10d**: 122489-19-4 / **11a**: 122488-98-6 / **11b**: 122489-06-9 / **11c**: 122489-12-7 / **11d**: 122489-20-7 / **12a**: 122488-99-7 / **12b**: 122489-07-0 / **12c**: 122489-17-2 / **12d**: 122489-21-8 / **13a**: 122489-00-3 / **13b**: 122489-08-1 / **13c**: 122489-18-3 / **13d**: 122489-22-9 / **26**: 122489-01-4 / **27**: 122489-03-6 / **28**: 122489-02-5 / **29**: 122489-04-7 / **30**: 122489-10-5 / **31**: 77680-77-4 / **32**: 122489-09-2 / **33**: 122489-13-8 / **34**: 97370-29-1 / **35**: 122489-14-9 / **E-36**: 122489-15-0 / **Z-36**: 122489-16-1 / **37**: 14366-96-2 / **38**: 14366-97-3 / AcMe: 67-64-1 / *t*BuCHO: 630-19-3 / MeMgl: 917-64-6

<sup>1)</sup> For Part XXXII see R. W. Hoffmann, W. Ladner, K. Ditrach, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 883.

<sup>2)</sup> G. Courtois, L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.* **69** (1974) 1.

<sup>3a)</sup> D. Seebach, L. Widler, *Helv. Chim. Acta* **65** (1982) 1972. —

<sup>3b)</sup> M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Syntheses*, p. 165, Springer Verlag, Berlin, 1986.

<sup>4)</sup> Y. Yamamoto, K. Maruyama, T. Komatsu, W. Ito, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 886.

<sup>5)</sup> R. W. Hoffmann, H.-J. Zeiß, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 1309.

<sup>6)</sup> M. Andersen, B. Hildebrandt, G. Köster, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1777.

<sup>7)</sup> J. Blais, A. L'Honore, J. Soulie, P. Cadiot, *J. Organomet. Chem.* **78** (1974) 323.

<sup>8)</sup> B. M. Michailov, *Organomet. Chem. Rev., Sect. A*, **8** (1972) 1.

<sup>9)</sup> G. Feußner, *Diplomarbeit, Universität Marburg*, 1977.

<sup>10)</sup> R. Metternich, R. W. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 4095.

<sup>11)</sup> F. Johnson, *Chem. Rev.* **68** (1968) 375.

<sup>12)</sup> R. W. Hoffmann, U. Weidmann, *J. Organomet. Chem.* **195** (1980) 137.

<sup>13)</sup> M. Yamaguchi, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1980**, 993.

<sup>14)</sup> M. T. Reetz, R. Steinbach, J. Westermann, R. Peter, B. Wenderoth, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1441.

<sup>15)</sup> J. Canceill, J. Gabard, J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **33** (1966) 2653.

<sup>16)</sup> J. Dreux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1955**, 886.

# Asymmetric Induction in the Wittig-Still Rearrangement of Ethers Containing an Allylic Stereocenter – Diastereocontrol by Allylic Oxygen

Henning Priepe and Reinhard Brückner\*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

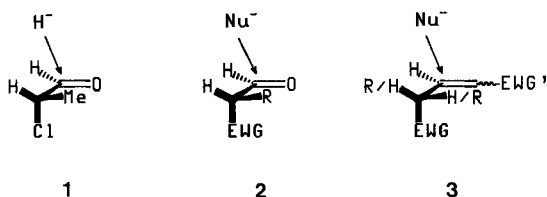
Received June 27, 1989

**Key Words:** Asymmetric induction / Alcohols, homoallylic, diastereoselective synthesis / Hydrogen bonding / [2,3] Sigmatropic rearrangement / Wittig rearrangement

Stannylated allyl ethers **13**, **15**, **19**, and **21** bearing an allylic center of chirality are submitted to the Still variant of the [2,3] Wittig rearrangement. In these reactions alkoxy groups at the chiral center exert stereocontrol through asymmetric induction. With only few exceptions, the *syn*-configured rearrangement product (**27**) is formed in preference to the *anti* epimer (**28**). *syn:anti* ratios are often >90: <10 and repeatedly  $\geq 98: \leq 2$  (**27/28f, g, m, n**). The dependence of asymmetric induction from the structure of the starting material is investigated. The formation of *syn* product is particularly favorable

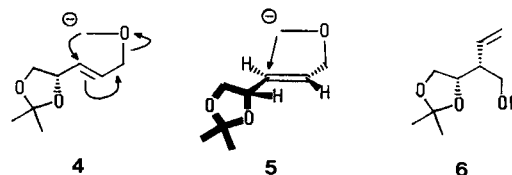
in unhindered substrates (Scheme 4) with *Z* rather than *E* configuration (Table 5). Allylic MOMO and MEMO groups induce higher *syn:anti* ratios than allylic alkoxy groups (Scheme 5). Anionic allylic directing groups effect modest levels of *anti* selectivity (Scheme 6). Cyclic *n*-membered ethers can rearrange with more ( $n = 5$ ) or less ( $n = 6$ ) *syn* selectivity than open-chain analogs (Scheme 7). – The magnitude of the vicinal coupling constant  $^3J$  between  $\beta$ - and  $\gamma$ -protons may be used to assign the stereochemistry in epimeric *syn* and *anti*  $\gamma$ -alkoxy alcohols.

Twelve years ago, Anh and Eisenstein published the STO-3G transition state **1** for the addition of  $H^-$  to  $\alpha$ -chloropropionaldehyde<sup>1)</sup>. The structural features of **1** may be generalized as transition state **2**. **2** depicts the trajectory preferred by any nucleophile attacking a carbonyl group located  $\alpha$  to a stereogenic center ("stereocenter") that carries an alkyl residue and an electron withdrawing group (EWG). Stereochemically speaking, transition state **2** rationalizes the diastereofacial selectivity of nucleophilic additions to  $\alpha$ -chiral carbonyl compounds. The facial selectivity of nucleophilic additions to structurally analogous chiral olefins lends itself to a similar explanation by means of transition state **3**.

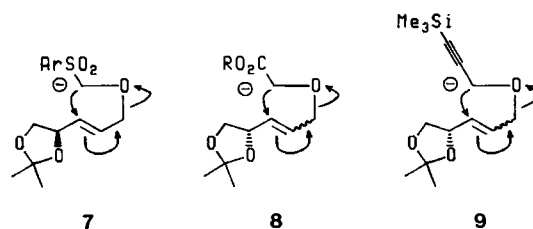


**3** is derived from transition state **2** by replacing the  $C=O$  group by a  $C=CH-EWG'$  unit. **3** seems to possess an energetically reasonable "Houk-like" geometry (quantitative support for **3** is still missing<sup>2)</sup>). **3** should be favored over alternative transition states by the same orbital interactions which were advanced in support of **1**. In **3** the  $C-EWG$  bond is orthogonal to the plane of the  $C=C$  double bond. This orientation allows maximum overlap of the  $\sigma_{C-EWG}^*$  and  $\pi_{C=C}^*$  orbitals and, consequently, maximum stabilization of the negative charge of the approaching nucleophile. Moreover, the nucleophile attacks *anti* with respect to the

$C-EWG$  bond, thus avoiding antibonding interactions with the  $\sigma_{C-EWG}$  orbital which hinder attack from the *syn* side.



We invoked transition states akin to **3** in connection with investigations on diastereoselective [2,3] Wittig rearrangements<sup>3)</sup>. We have been studying stereocontrol due to asymmetric induction by a chiral substituent in the olefin moiety of the rearranging species. For example, we found that the [2,3] rearrangement of the lithiated ether **4** leads to **6** as the major product (*ds* = 93:7)<sup>4)</sup>. We argued that the sigmatropic shift in lithio-**4** represents inter alia a nucleophilic attack of the carbanion on the  $C=C$  bond. Hence, such attack should be particularly efficacious where the energetic benefits of the general transition state **3** were included. This led to transition state **5** (derived from **3**) for the rearrangement **4**  $\rightarrow$  **6**.



Subsequently we observed highly stereoselective [2,3] Wittig rearrangements of chiral ethers containing a sulfonyl

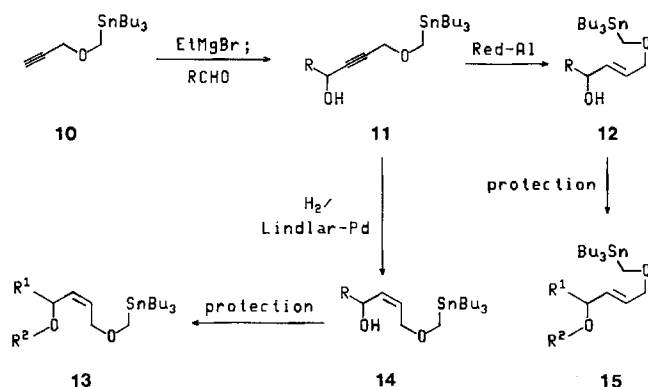
stabilized anion (7)<sup>5</sup>, an ester enolate (8)<sup>6</sup>, or a propargylic anion (9)<sup>7</sup>. As for parent ion 4, we proposed Houk-like transition states to rationalize the observed selectivities.

If our method aspired for broader applicability in synthesis, the concept of asymmetric induction had to be extended to inducers other than the dioxolane used so far. With this goal in mind, we chose Still's variant of the [2,3] Wittig rearrangement<sup>8</sup> ("Wittig-Still rearrangement") for model studies. There, as it turns out, stereocontrol through asymmetric induction can be caused by various allylic substituents. In this communication, we disclose stereocontrol by oxygen-containing chiral substituents. Related Wittig-Still rearrangements where nitrogen acts as inducer of chirality will be published shortly<sup>9</sup>.

### Preparation of Starting Materials

The stannylated ethers required for the present study were obtained either by the "propargyl ether strategy" (Scheme 1) or by the "ester strategy" (Scheme 2).

Scheme 1. "Propargyl ether strategy" for the synthesis of stannylated ethers



11	R	% Yield
a	BnCH <sub>2</sub>	72
b	iPr	72 (87 <sup>a</sup> )
c	Ph	76
d	tBu	82 (98 <sup>a</sup> )

a) Based on recovered starting material.

13	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	% Yield
a	BnCH <sub>2</sub>	Bn	89
b	iPr	Bn	87
c	iPr	nPr	77
d	iPr	MOM	74
e	iPr	MEM	62
f	iPr	CONH-iPr	73
g	Ph	Bn	97
h	tBu	Bn	92

12	R	% Yield
a	iPr	69
b	Ph	41

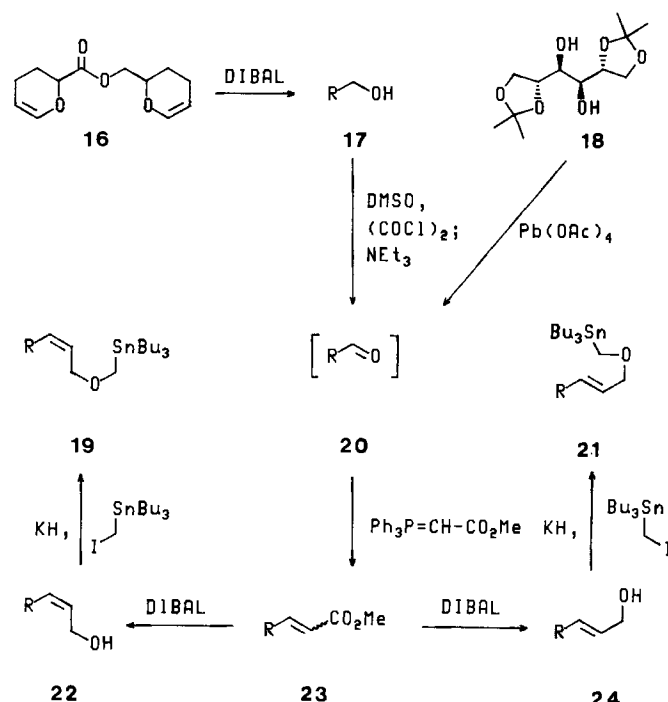
14	R	% Yield
a	BnCH <sub>2</sub>	72
b	iPr	90
c	Ph	90
d	tBu	61

15	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	% Yield
a	iPr	Bn	81
b	Ph	MOM	50

Compounds synthesized by the first method were derived from alkyne 10 (Scheme 1). 10, in turn, was prepared by etherification of potassium propynoate with Bu<sub>3</sub>SnCH<sub>2</sub>I<sup>8,10</sup>. The acetylenic proton of 10 was removed by treatment with EtMgBr, whereupon an aldehyde RCHO (R = BnCH<sub>2</sub>, iPr, tBu, Ph) was added to give tin-containing propargylic alcohols 11 in 72–82% yields. Those were converted to *cis*-allyl alcohols 14 by Lindlar hydrogenation (61–90%) and to *trans*-allyl alcohols 12 by Red-Al reduction (69%, 41%), respectively. The allyl alcohols were protected by standard procedures to render the desired rearrangement substrates 13 and 15.

Scheme 2. "Ester strategy" for the preparation of stannylated ethers



	R	% Yield of					24
		17	19	21	22	23 <sup>a</sup> (E:Z)	
a		-	80	73	82	83 (27:73)	76
b		55	58	49	b)	38 (27:73)	b)
c		-	57	40	b)	57 (19:81)	b)
d		-	63	60	92 <sup>c</sup>	50 <sup>d</sup> (ca. 1:10)	95 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Yield over two steps from 17 or 18, respectively. — <sup>b</sup> Allyl alcohols 22b–c and 24b–c were not chromatographed but etherified directly to give 19b–c and 21b–c, respectively. — <sup>c</sup> Ref.<sup>6</sup>. — <sup>d</sup> 85% of 23d were obtained as a >20:1 mixture of *E* and *Z* isomers by cleavage of 18 with NaIO<sub>4</sub> followed by treatment with (EtO)<sub>2</sub>P(=O)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me and aqueous K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (cf. ref.<sup>11</sup>).

The other stannylated ethers were prepared from aldehydes 20 (Scheme 2). Of those, the pyranaldehydes 20a

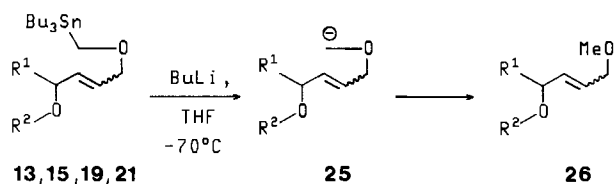


and **b** were obtained from the corresponding alcohols **17a** and **b** by Swern oxidation. Aldehyde **20d** — D-glyceraldehyde acetonide — resulted from the lead tetraacetate cleavage of diisopropylidene mannitol **18**. These aldehydes were submitted as crude products to the Mulzer variant of Wittig's (methoxycarbonyl)methylenation, i.e. to treatment with excess  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Me}$  in methanol<sup>12</sup>. This procedure furnished the  $\alpha,\beta$ -unsaturated esters **23** as mixtures of *E* and *Z* isomers, the latter predominating. The highest *Z* selectivity was noted for the dioxolane **23d** (*E*:*Z* ca. 1:10) in accordance with the original publication<sup>12a</sup>. A 19:81 mixture of *Z* vs. *E* configured esters was obtained from the tetrahydrofuranaldehyde **17c**. As for the pyran-derived enoates **23a** and **b**, a slightly weaker 73:27 preference for the *Z* configuration was retained. These observations are in line with literature reports on *Z*-selective (alkoxycarbonyl)methylenations of  $\alpha$ -oxygenated aldehydes<sup>13</sup>. While the underlying reason remains a matter of speculation, we add that Mulzer's protocol failed with  $\alpha$ -amino aldehydes in our hands<sup>9</sup>.

*E* and *Z* isomers of esters **23** were separated by flash chromatography. Reductions of the isomerically pure esters with DIBAL proceeded uneventfully to the corresponding allyl alcohols **22a–d** (*Z*) or **24a–d** (*E*). There, the stage was set for the final step, alkylation with  $\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{I}/\text{KH}$  according to Still<sup>8</sup>. This delivered ethers **19a–d** and **21a–c** in 49–80% yield. The obtention of ether **21d** was published earlier<sup>7a</sup>.

### Rearrangements: Procedure and Results

Tin-lithium exchange in the stannylated ethers **13**, **15**, **19**, and **21** was performed by treatment with *n*BuLi in THF at dry ice temperature as published by Still<sup>8</sup>. In the initial experiments, the resulting lithio ether **25** went to rearrangement product only in part. A fair amount of anion **25** was retrieved as methyl ether **26**. This meant that either **25** had not reacted to completion when we quenched the reaction, or that — what we surmised — some **25** had deprotonated the solvent THF prior to rearrangement.



We found that generating the lithiated intermediate **25** in THF in the presence of four equivalents of HMPA enhanced its reactivity considerably. Concomitantly, the chemoselectivity for rearrangement was increased at the expense of proton abstraction to methyl ethers **26**. In the four cases examined, the yields of rearrangement product were improved from 14–65% without to 68–81% with HMPA (Table 1).

Other than the yields, the stereoselectivities of the model rearrangements of Table 1 proved fairly insensitive to

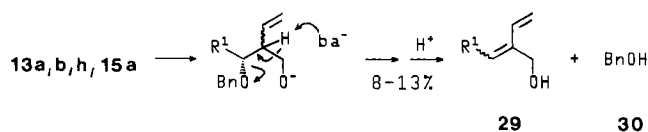
whether HMPA was present or not: In the case of substrate **13a**, the *syn*:*anti* ratio decreased slightly from 98:2 (without HMPA) to 96:4 (with); for **21a** it rested nearly unchanged at 70:30–71:29; for **19a** and **b** it rose from 83:17 and 92:8 without to 89:11 and 95:5 with HMPA, respectively. That — accordingly — the beneficial effect of HMPA on the yield of the Wittig-Still rearrangement was not thwarted by an attenuation of the stereoselectivity was an unexpected but welcomed finding.

Table 1. Effect of HMPA on yield and selectivity of Wittig-Still rearrangements (R key cf. Table 2)

Substrate No.	<i>E</i> ( <i>Z</i> )	Product 27/28	<i>syn</i> : <i>anti</i>		% Yield	
			with HMPA	without HMPA	with HMPA	without HMPA
<b>13a</b>	<i>Z</i>	<b>c</b>	96:4	98:2	81	65
<b>21a</b>	<i>E</i>	<b>k</b>	71:29	70:30	74	14
<b>19a</b>	<i>Z</i>	<b>k</b>	89:11	83:17	68	27
<b>19b</b>	<i>Z</i>	<b>l</b>	95:5	92:8	80	57

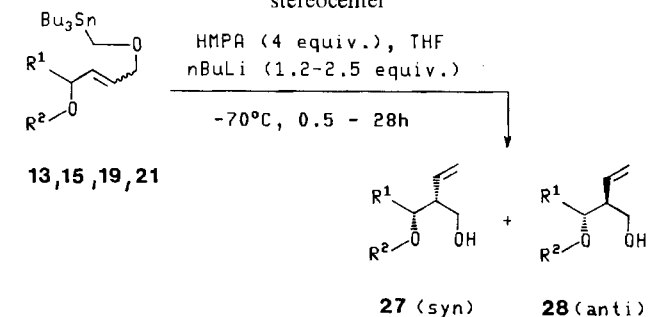
It suggested to routinely conduct all subsequent rearrangements in the presence of four equivalents of HMPA. By this procedure the yields of rearrangement products **27/28** were uniformly good (66–81%; Table 2) unless evaporation losses interfered (36 and 58% yields in entries 16 and 17). Low yields (12 and 25%) were found for the two reactions which involved doubly lithiated intermediates (entries 1, 2); the latter, in fact, required the absence of HMPA lest other reactions dominate (vide infra, Scheme 6).

The rearrangement products **27/28** were isolated by flash chromatography as mixtures of *syn* (**27**) and *anti* isomers (**28**). Two *syn*/*anti* pairs (**27/28j** and **n**) were separated. The *syn*:*anti* ratios of Table 2 were determined by capillary GLC and (**27/28n**)/or (**27/28a**) <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. They represent average values from two independent experiments in the majority of the cases. The epimer contents of entries 1, 2, 9, 14, and 18 are based on single experiments.



Often the crude reaction mixtures revealed a minor product by TLC, which — by its *R<sub>f</sub>* value — was considered to be the quenching product **26** of unrearranged anion **25**. Incomplete conversions of this kind would not have influenced the observed *syn*:*anti* ratios. However, we cannot rule out rigorously the possibility that some *syn*:*anti* ratios of Table 2 include alterations which took place *after* the [2,3] shift. For example, the Wittig-Still rearrangements of benzylic ethers **13a, b, h**, and **15a** delivered 8–13% of benzyl alcohol (**30**). We did not investigate the origin of **30**, but its provenance from rearrangement product by  $\beta$ -elimination

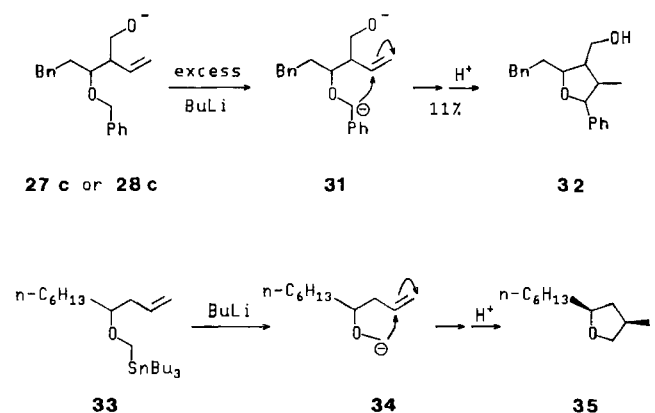
Table 2. Wittig-Still rearrangements under the influence of an allylic stereocenter



Entry	R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>	Substrate No. E(Z)	Conditions		Yield %	Product	
			Equiv. nBuLi	time [h]		27/28	syn:anti
1	iPr H	14b Z	2.5	28	12 <sup>a)</sup>	a	42:58
2	iPr HN	13f Z	2.0	6	25 <sup>a)</sup>	b	33:67
3	Bn Bn	13a Z	2.25	3	81	c	96:4
4	iPr Bn	15a E	2.25	2.5	70	d	72:28
5	Bn Bn	13b Z	2.25	2.5	78		
6	iPr nPr	13c Z	1.2	4	81	e	93:7
7	iPr MOMO	13d Z	1.2	6	66	f	98:2
8	iPr MEMO	13e Z	1.8	22	89	g	98:2
9	Ph MOMO	15b E	1.8	3	70	h	64:36
10	Ph Bn	13g Z	2.3	3	71	i	89:11
11	tBu Bn	13h Z	2.3	9	67	j	45:55
12		21a E	1.2	0.5	74	k	71:29
13		19a Z	1.2	2	68		
14		21b E	1.2	3	68	l	81:19
15		19b Z	1.2	5	80		
16		21c E	2.25	6	36 <sup>b)</sup>	m	82:18
17		19c Z	1.8	3.5	58		
18		21d E	2.0	1	79 <sup>a,c)</sup>	n	93:7
19		19d Z	1.5	3.5	79 <sup>a)</sup>		

<sup>a)</sup> Without HMPA. — <sup>b)</sup> No HMPA was used; 4 equiv. of TMEDA was added after 5 h. — <sup>c)</sup> Ref. <sup>7a)</sup>

seems highly probable<sup>14)</sup>. If such a  $\beta$ -elimination consumed one epimer preferentially, the *syn:anti* ratio in the remaining material could be no longer equalled to the stereoselectivity of the rearrangement step.



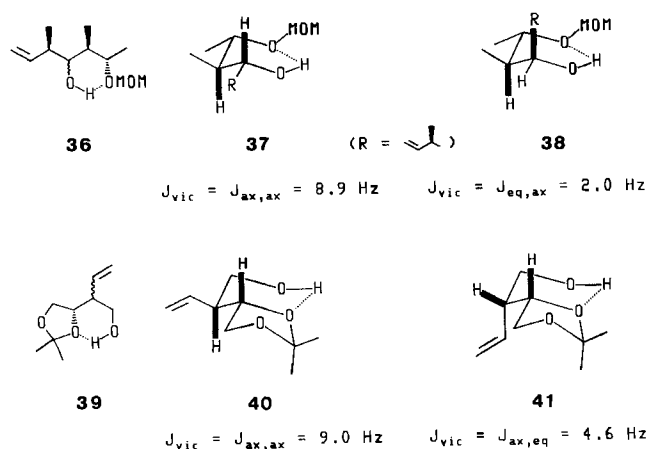
Another cautionary note about our *syn:anti* ratios is warranted. Treatment of benzyl ether **13a** under our standard conditions (2.25 equiv. of BuLi, 4 equiv. of HMPA, 3 h) gave 81% [2,3] products **27/28c**, 8% of benzyl alcohol, and 11% of a second minor product. To the latter was tentatively assigned the tetrahydrofuran formula **32**. Particularly indicative of this structure are the existence of only one benzylic ether proton at  $\delta = 4.99$ , the absence of olefinic protons, and the presence of a methyl doublet in the 300-MHz <sup>1</sup>H-NMR spectrum. The high-field shift of this doublet ( $\delta = 0.62$ ) is remarkable. It testifies to deshielding by a flanking phenyl ring. **32** could be essentially one diastereomer as judged by this spectrum.

Presumably **32** forms via the primary rearrangement product by metallation with excess butyllithium ( $\rightarrow$ **31**) and an ensuing cyclization<sup>15)</sup>. Cyclizations of similar anions — e.g. of lithio-**34** — were effected by Broka et al.<sup>16)</sup> **34** contains the same functionality as **31** and proceeds to a tetrahydrofuran **35** in a stereocontrolled manner, likewise. If one of the rearrangement products was selectively destroyed by such a cyclization, our analysis which regards *syn/anti*-ratios as stereoselectivities of the rearrangement step, would be jeopardized.

#### Assignment of Configurations

The [2,3] products described in the present communication are  $\gamma$ -oxygenated alcohols. This circumstance should let all compounds adopt hydrogen-bonded favorite conformations, i.e. six-membered ring structures. This may be deduced inter alia from work of Hoffmann et al. who found <sup>13</sup>C-NMR-spectroscopic evidence for the occurrence of H-bridging in the  $\gamma$ -alkoxy alcohol **36**<sup>17)</sup>. Others postulated H-bridging in  $\gamma$ -hydroxy alcohols on the basis of <sup>13</sup>C- and <sup>1</sup>H-NMR-spectroscopic analyses<sup>18)</sup>. We suggested that certain secondary  $\gamma$ -alkoxy alcohols contain H-bridges; this conclusion relied on the magnitude of the vicinal coupling constant of the hydroxylic proton<sup>6,7a)</sup>. Additional support for H-bridging in  $\gamma$ -alkoxy alcohols stems from IR-spectroscopic

studies by Kuhn and Wires<sup>19</sup>). They measured 2 kcal mol<sup>-1</sup> of bond energy for the H-bridge in 3-methoxy-1-propanol.



Since, therefore, H-bridging in chair-like conformations of these compounds is plausible, <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy is a useful tool for deciphering the configuration of stereocenters incorporated therein. For example, in chair conformations **37** and **38** of two independently assigned epimers of Hoffmann's alcohol **36** the indicated H,H coupling in **37** is fairly large (8.9 Hz). This supports an axial/axial relationship of the protons which couple. Similarly, the small value of  $J_{vic} = 2.0 \text{ Hz}$  in the epimer **38** indicates that at least one of the protons concerned must be equatorial.

We had established unambiguously the relative configuration of the Wittig products **27/28n** by chemical correlations earlier<sup>4,7a</sup>). These compounds are H-bridged ( $\rightarrow$ **39**), too. Hence they are also amenable to an analogous stereochemical analysis by means of the Karplus relation. H-Bridging entails stereostructure **40** for the *anti* epimer **28n**.  $J_{2,3}$  is large (9.0 Hz) as expected for the axial/axial relationship. Conversely, stereoformula **41** of the favored conformation of the *syn* epimer **27n** agrees nicely with the small  $J = 4.6 \text{ Hz}$  of an axial/equatorial coupling.

The mentioned couplings in **37/38** and **40/41** suggest the following general rule: In epimeric  $\gamma$ -alkoxy alcohols, the smaller coupling constant between  $\beta$ - and  $\gamma$ -protons should be found in the *syn* isomer.

This rule forms the basis of our configurational assignments. 8 epimers (**27/28a, b, d, e, h – j, n**) were told apart by pairwise comparison of their  $J_{2,3}$  values: In these compounds,  $J$  is larger by 2.7 – 5.9 Hz in *anti* vs. *syn* epimers (cf. Table 3).

The magnitude of  $J_{2,3}$  served as a stereochemical guide when  $J_{2,3}$  was available for one epimer only. This was the case, when the minor isomer was not detected spectroscopically at all (**28f, g**) or when its relevant signals were superimposed by those of the major isomer (**27/28i**). These unpaired  $J_{2,3}$  values (**f, g**: 2.6 Hz; **i**: 3.5 Hz) fit unequivocally into the *syn* series ( $J = 1.4$ –5.8 Hz) and differ distinctly from the *anti* range of 5.4–9.5 Hz. Hence these assignments seem reliable, too.

The rearrangement products which contain an isopropyl group reveal additional vicinal H,H couplings of stereochemical significance. As shown in Table 4, different ro-

Table 3. Stereochemically relevant <sup>1</sup>H-NMR data of the rearrangement products **27/28a–n**

	<i>syn</i> Epimer $J_{2,3}$ [Hz]	$\delta(1'-\text{H})$ [ppm]	<i>anti</i> Epimer $J_{2,3}$ [Hz]	$\delta(1'-\text{H})$ [ppm]	$J_{anti} - J_{syn}$ [Hz]	$\delta_{syn} - \delta_{anti}$ [ppm]
<b>a</b>	3.3	5.84	8.6	5.63	5.3	0.21
<b>b</b>	2.6	5.81	9.5	5.93	6.9	-0.12
<b>c</b>	3.3	5.78	a)	a)	—	—
<b>d</b>	2.7	5.90	7.6	5.76	4.9	0.14
<b>e</b>	2.9	5.87	8.8	5.73	5.9	0.14
<b>f</b>	2.6	5.74	a)	a)	—	—
<b>g</b>	2.6	5.73	a)	a)	—	—
<b>h</b>	5.8	5.78	8.5	5.58	2.7	0.20
<b>i</b>	5.6	5.78	8.4	5.52	2.8	0.26
<b>j</b>	1.4	6.03	5.4	5.82	4.0	0.21
<b>k</b>	b)	5.85	b)	5.58	—	0.27
<b>l</b>	3.5	5.81	b)	5.66	—	0.15
<b>m</b>	b)	5.78	b)	5.58	—	0.20
<b>n</b> <sup>c)</sup>	4.6	5.75	9.0	5.59	4.4	0.16

a) **28c, f**, and **g** were not detected by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. —  
b)  $J_{2,3}$  could not be evaluated from the spectra due to signal overlap. — c) Ref. <sup>7a)</sup>

Table 4. Stereochemically relevant <sup>1</sup>H-NMR data of the rearrangement products **27/28a, b, and d–g**

	<i>syn</i> Epimer $J_{3,4}$ [Hz]	<i>anti</i> Epimer $J_{2,4}$ [Hz]	$J_{syn} - J_{anti}$ [Hz]
<b>a</b>	8.2	3.3	4.9
<b>b</b>	8.8	3.3	5.5
<b>d</b>	7.7	4.3	3.4
<b>e</b>	8.0	4.5	3.5
<b>f</b>	8.8	a)	—
<b>g</b>	8.6	a)	—

a) **28f, g** were not detected by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy.

tamers with respect to this isopropyl group are likely to prevail in a pair of epimers **27/28**. The indicated structures follow from the plausible requirements of preferred staggering and avoided 1,3-diaxial interactions between heavy atoms. A corollary of these requirements are different dihedral angles between the methine-H (4-H) of the isopropyl groups and the neighboring 3-H in the hydrogen-bonded ring. Consequently  $J_{3,4}$  should be larger in *syn* (**27**,  $\kappa = 180^\circ$ ) vs. *anti* configured rearrangement products (**28**,  $\kappa = 60^\circ$ ). In fact, six *syn* epimers exhibit 3,4-couplings between 7.7 and 8.8 Hz;

the corresponding  $J$  values of four *anti*-isomers are smaller, as expected, and do not exceed 4.5 Hz (cf. Table 4).

Last not least, the chemical shift of the  $-\text{CH}=\text{C}$  proton in the vinyl group of the rearrangement products emerges as stereochemical indicator (Table 3). This proton reveals — with the single exception of the carbamates **27/28b** [which might exhibit special (de)shielding due to anisotropy] — a lowfield-shift of about 0.2 ppm in *syn* vs. *anti* epimers; *syn/anti* assignments by this criterion were consistent with results deduced from  $J_{2,3}$  values previously (Table 3). This consistency of both methods led us to finally assign the stereochemistry of the remaining rearrangement products **27/28k** and **m** solely by these olefinic shift differences ( $\Delta\delta = 0.27$  and 0.20, respectively).

## Discussion

Nearly all Wittig-Still rearrangements described in this paper are subject to stereocontrol by asymmetric induction. Table 2 shows, accordingly, that the two possible reaction products **27** (*syn*) and **28** (*anti*) result in unequal amounts. In general, the *syn* epimer **27** predominates. One out of two reactions delivers *syn:anti* ratios beyond the 90:10 mark, the highest selectivity being near perfect ( $>99: <1$ , entry 19). Far less entries of Table 2 (1, 2, and 11) reveal a preference for the *anti* product **28**. However, this preference does not come close to “selectivity” (*anti:syn* = 55:45–67:33).

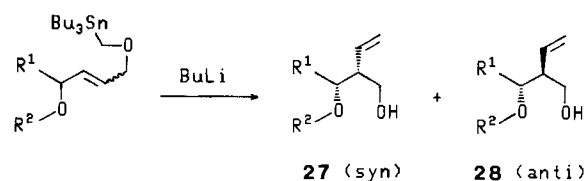
Before delving deeper into the individual results, one point merits emphasizing: Table 2 shows that the asymmetric induction under consideration — which we reported originally for the [2,3] Wittig rearrangements of the dioxolane ethers **4** and **7–9**<sup>4–7</sup>) — is no specific “dioxolane effect”. Instead, it seems, can any allylic alkoxy group exert stereocontrol in such rearrangements. In fact, this result would have been anticipated on grounds of transition state models akin to the Houk-like **5**, which had already served us well in explaining the stereochemical outcome of the [2,3] Wittig rearrangements mentioned above.

Therefore, we feel encouraged to continue the use of Houk-like transition states in the analysis of the present results. In doing so, the rearranging species — organolithium compounds — will be represented as carbanions. This could be — and probably is — an overly gross simplification. However, there is no indication in this study or its progenitors for an active role of lithium in the transition state. Quite oppositely, in several [2,3] Wittig rearrangements we encountered the need to remove the gegenion since otherwise reactions would not proceed at all: The sulfonyl anion **7** underwent the sigmatropic bond shift only in the presence of HMPA<sup>5,20</sup>; the ester enolates **8** were inert in THF but reactive upon addition of TMEDA<sup>6</sup>. Last not least, we noted earlier in this communication that HMPA improved the yields of Wittig-Still rearrangements vastly; we added that HMPA did not alter the level of stereoselectivity. The concomitance of both effects is readily accommodated by transition states devoid of lithium. Also the high *syn* selectivity (*ds* = 98:2) exhibited by Wittig-Still rearrangements of ethers containing the potentially  $\text{Li}^+$  binding MOM (**13d**) and MEM (**13e**) groups seems to preclude

strong C–Li or O–Li bonds in the transition state (vide infra). The working hypothesis — lithium does not partake in Wittig-Still rearrangements — sounds therefore justifiable.

We will now discuss structural effects on the asymmetric induction in Wittig-Still rearrangements. The following parameters have been varied in this work: (1) The double bond geometry of the substrate, (2) the allylic hydrocarbon substituent, and (3) the protecting group at the allylic oxygen.

Table 5. Asymmetric induction and the double-bond geometry



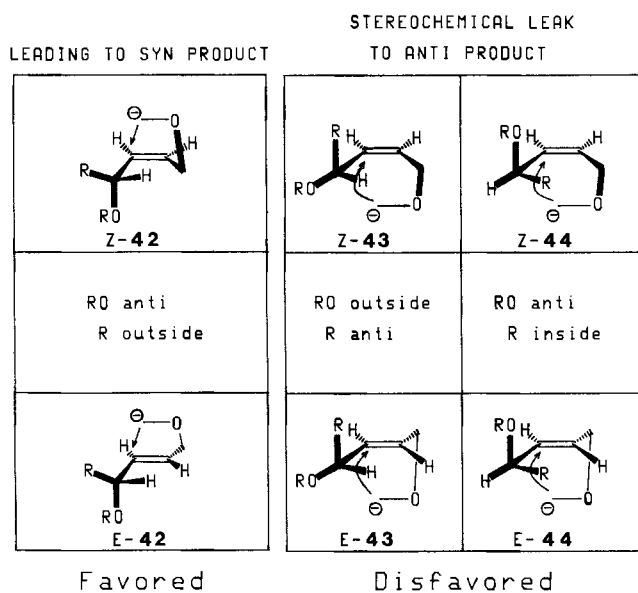
R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>	27/28	% <i>syn</i> Epimer <b>27</b> from	
		<i>E</i> olefin	<i>Z</i> olefin
	<b>d</b>	72	93
	<b>k</b>	71	89
	<b>l</b>	81	95
	<b>m</b>	82	99
	<b>n</b>	93	>99

Five pairs of *E,Z* isomeric stannylated ethers were rearranged (Table 5). Each compound gave *syn* product preferentially. *syn:anti* Ratios were between 93:7 (**27/28n**) and 71:29 (**27/28k**) when *E* olefins were used. The *Z* olefins furnished the same rearrangement products with *syn:anti* selectivities of 89:11 at worst (**27/28k**) and  $>99: <1$  at best (**27/28n**). Each *Z* olefin rearranged more selectively than its *E* isomer. Therefore, the use of *Z* olefins is recommended for making “asymmetric induction by a chiral center in the allyl moiety” an efficient means of stereocontrol in Wittig-Still rearrangements.

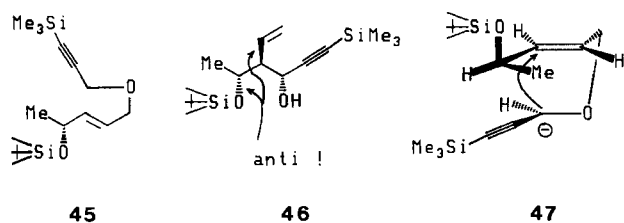
Note that the sense of this asymmetric induction is independent from the double bond configuration in the substrate. This observation confirms that the expected transition states *E-42* (*E* series) and *Z-42* (*Z* series) are basically correct (cf. Scheme 3). But why is the stereochemical leak leading to *anti* product greater in *E* than in *Z* series? We assume that the carbanion attacks the C=C bond necessarily antiperiplanar with respect to an(y) allylic substituent. Thus, *Z-43* is probably the leak of the *Z* series. (The diastereomeric transition state *Z-44* should not exist because

of too much allyl-[1,3] strain!<sup>21)</sup> Analogously, *E*-43 and *E*-44 would be conceivable stereochemical leaks of the *E* series.

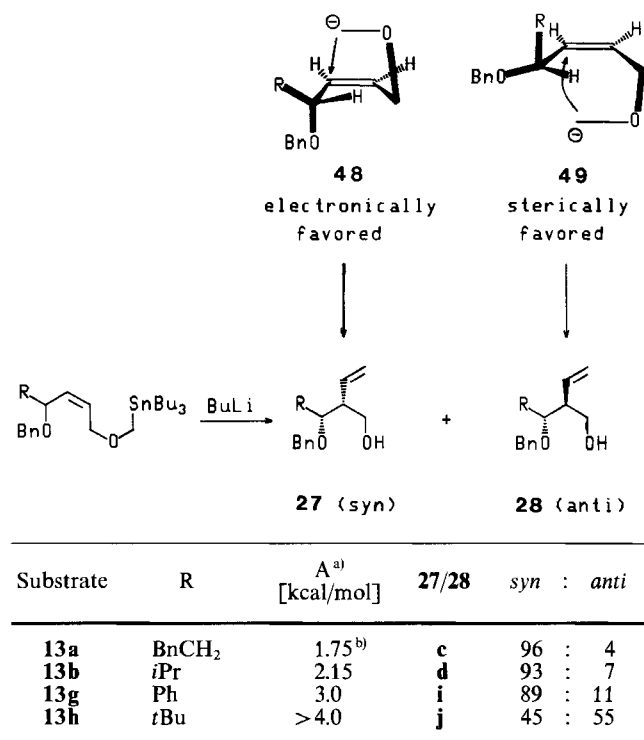
Scheme 3. Transition state models of diastereoselective Wittig-Still rearrangements



Presumably transition state *Z*-43 giving the minor = *anti* isomer in the *Z* series is only populated when the allylic alkyl group is voluminous (vide infra; 49). From this we conclude that the analogous transition state *E*-43 of the *E* series is not realized except for voluminous R groups, too. If because of steric reasons a rearrangement proceeds in part via transition states *Z*-43 and *E*-43, this should happen to a comparable extent in *Z* and *E* series. The observed extra stereochemical leak of *E* vs. *Z* series must be due to a participation of transition state *E*-44. In *E*-44 the allylic C–O bond is antiperiplanar with respect to the approaching carbanion, while the allylic C–C bond points towards the pericyclic array, i.e. is “inside”.



Scheme 4. Asymmetric induction and the allylic hydrocarbon substituent



a) Ref.<sup>23)</sup>. — b) Value for Et.

In four stannylated ethers with a benzyloxy group at the allylic stereocenter the hydrocarbon substituent R at the same stereocenter was varied (Scheme 4). This substituent was primary (BnCH<sub>2</sub> in 13a), secondary (*i*Pr in 13b), tertiary (*t*Bu in 13h), or unsaturated (Ph in 13g). The Wittig-Still rearrangement gave, for R = primary, a 96:4 mixture of *syn* and *anti* isomers (Scheme 4). However, the fraction of *anti* isomer increased with the size of R. For R = *i*Pr we isolated 7% of *anti* epimer, and 11% in the case of R = Ph. The most pronounced effect arose for R = *tert*-butyl, where the *anti* product dominated — albeit slightly (ds = 55:45) — over the *syn* epimer.

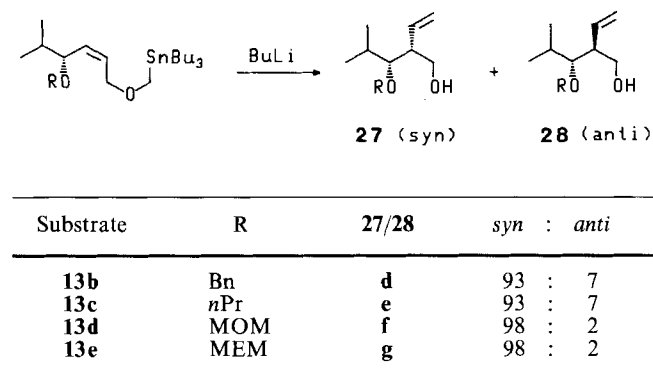
We suggest that the *syn*:*anti* selectivity of these reactions follows from a competition between transition states 48 and 49 (Scheme 4). 48 is our “standard” = Houk-like transition state and leads to *syn* configured rearrangement product. Note that in 48 the electron deficient allylic substituent — the OR group — is antiperiplanar with respect to the approaching carbanion. On the other hand, a branched hydrocarbon residue R in the allylic position will strive for antiperiplanarity itself, i.e. for transition state 49; in 49 steric interactions are minimized. Transition state 49, however, would be a precursor of the *anti* configured rearrangement product. The more attractive transition state 49 becomes with respect to the Houk-like 48 due to branching of R, the higher should be the fraction of *anti* product. This expectation agrees well with our data in that the observed percentages of *anti* epimer parallel the size (as measured by Hine's A values<sup>23)</sup>) of the allylic hydrocarbon substituent

Credence to the feasibility of transition states like *E*-44 is given by the [2,3] Wittig rearrangement of propargyl ether 45 described by Nakai et al.<sup>7b)</sup>. They prepared, by lithiation of 45, compound 46 which is *anti* in the nomenclature of the present communication. Transition state 47 rationalizes this result. In 47 the allylic alkyl group is “inside” as is R in *E*-44<sup>22)</sup>.

The subsequent rearrangements concentrated upon the more stereoselectively reacting *Z* olefins.

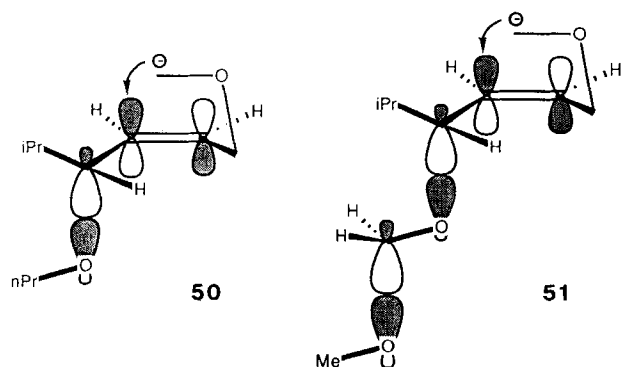
(Scheme 4). Only  $R = t\text{Bu}$  suffices to overrule the stereo-electronic factors advocated for the Houk-like transition state **49**.

Scheme 5. Protecting group influence on the asymmetric induction



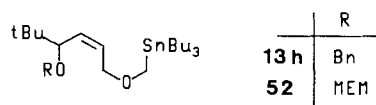
Interestingly stereocontrol in the kind of substrates under investigation can be enhanced by a proper choice of the protecting group on the allylic oxygen. As demonstrated in Scheme 5, 93% of *syn* epimer resulted both from the Wittig-Still rearrangement of benzyl ether **13b** and *n*-propyl ether **13c**. These results imply the existence of a stereochemical leak which lets 7% of the material pass to *anti* product. This leak was essentially plugged when the previously employed ethers were substituted for acetals as directing groups: MOM ether **13d** and MEM ether **13e** gave no more than 2% of the "wrong" = *anti* configured rearrangement product (Scheme 5).

We do not consider an interaction between the MOM or MEM groups and the lithium gegenion of the Wittig-Still intermediate responsible for this remote substituent effect. Ball-and-stick models suggest that chelation would favor rather than discourage the formation of *anti* product. Focussing, in Scheme 5, on a comparison between MOM ether **13d** ( $\rightarrow$ ds = 98:2) and *n*-propyl ether **13c** ( $\rightarrow$ syn:anti = 93:7) the structural alteration is minute, i.e. just a change of  $-\text{CH}_2-$  for  $-\text{O}-$ . Clearly, differential steric effects are improbable.

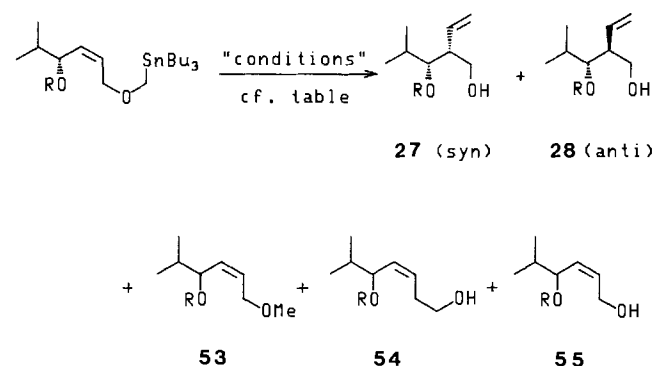


Our *working hypothesis* to explain these results relies on Houk-like transition states, again. Formula **50** depicts, how the negative charge of the rearranging *n*-propyl ether (**13c**)

flows into the empty  $\pi^*_{\text{C}=\text{C}}$  and  $\sigma^*_{\text{C}-\text{O}}$  orbitals. This interaction requires a conformationally fixed allylic C–O bond and – by consequence – gives rise to the 93:7 prevalence of *syn* over *anti* products (vide supra). Formula **51** could similarly be the preferred transition state of the rearranging MOM ether (**13d**). Its extra  $\sigma^*_{\text{C}-\text{O}}$  orbital could share the negative charge of the transition state, too, if aligned as indicated<sup>24</sup>). This additional impetus for a fixed conformation could make the MOM containing transition state **51** more preferable vs. rotamers than was the case for the *n*-propyl-derived **50** vs. its rotamers. Consequently, asymmetric induction would be enhanced in MOM (and MEM) vs. *n*-propyl (and benzyl) ethers. – To the best of our knowledge, a comparable selectivity-improving remote substituent effect has not been reported in other reactions.



Scheme 6. Anionic allylic directing groups and asymmetric induction



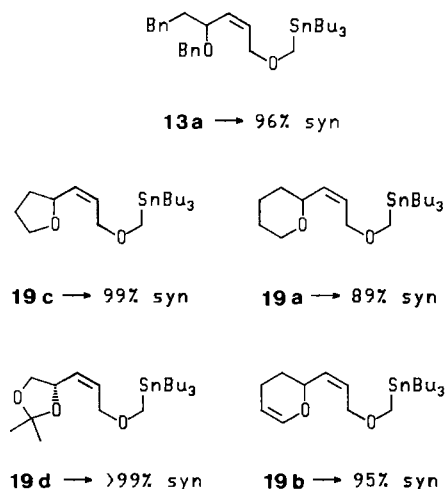
R	Substrate	Conditions	Intermediate	% Yield	27/28 (syn:anti)	53	54	55
		KH, HMPA, THF; BuLi		0	-	16	74	-
H	<b>14b</b>	KH, hexane, LiCl; BuLi		0	-	-	a)	a)
		dropwise addition to BuLi/THF		12	(42:58)	20	36	-
		KH, THF; CO <sub>2</sub> ; BuLi		15	(28:72)	28	a)	13
C=O NHiPr	<b>13f</b>	KH, THF; BuLi		25	(33:67)	-	24	-
		KH, THF, HMPA; BuLi		15	(34:66)	-	-	-

<sup>a)</sup> Detected by thin-layer chromatography.

Probing the MOM/MEM effect in MEM ether **52** we tried to overcome the *anti* selectivity of the Wittig-Still rearrangement of the analogous benzyl ether **13h** ( $\rightarrow$ 55% *anti*). Unfortunately treatment of **52** with BuLi/HMPA led to extensive decomposition rather than rearrangement. The maximum yield of 6% rearrangement products precludes an evaluation of and comments on the *syn:anti* selectivity<sup>25</sup>.

Finally we attempted to turn the standard = *syn* selectivity of our Wittig-Still rearrangements into *anti* selectivity by an umpolung of the allylic stereocenter: We surmised that the allylic  $\sigma_{C-O}^*$  and  $\sigma_{C-C}^*$  orbitals could switch roles in the transition state if the former were less electrophilic than the latter. Reversed orbital ordering of this type was probed in metalated ethers where the allylic oxygen carried a full (alcoholate **56**) or partial negative charge (carbonate **57**, carbamate **58**). Indeed, rearrangements of these species gave modest excesses of *anti* vs. *syn* products [ds = 58:42 (**56**) – 72:28 (**57**); Scheme 6]. However, yields remained inacceptably low (12–25%). As shown in Scheme 6, protonation by solvent ( $\rightarrow$ **53**), [1,2] rearrangement<sup>26</sup> ( $\rightarrow$ **54**), and extrusion of “CH<sub>2</sub>”<sup>27</sup> ( $\rightarrow$ **55**) from the intermediates compete successfully with the desired [2,3] shift.

Scheme 7. Ring effects and asymmetric induction



Finally attention is drawn to a comparison of stereocontrolled Wittig-Still rearrangements in cyclic vs. acyclic allylic ethers (Scheme 7). The 96:4 ratio of *syn:anti* epimers prepared from the open-chain ether **13a** furnishes a reference value. Higher 99:1 and >99%: <1 *syn* selectivities were found in cyclic five-membered ethers **19c** and **19d**, respectively. Lower *syn* selectivities stem from cyclic six-membered ethers, i.e. tetrahydropyran **19a** (ds = 89:11) or dihydropyran **19b** (ds = 95:5). These ring(size) effects cannot be rationalized at present. However, the higher asymmetric induction starting from dihydropyran **19b** vs. tetrahydropyran **19a** is nicely accommodated by our general transition state model: The  $\sigma_{C-O}^*$  orbital of **19b** is lowered because of enol ether resonance, which thus becomes a more efficient inducer of chirality.

We thank the *Deutsche Forschungsgemeinschaft* for financial support (grant Br 881/2-1). Generous donations of DIBAL by the Schering AG (*Bergkamen*) are gratefully acknowledged.

## Experimental

<sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR spectra: Bruker AC 300, WH 400; tetramethylsilane or CHCl<sub>3</sub> as internal standard in CDCl<sub>3</sub> unless specified differently; integrals in accord with assignments; coupling constants in Hz; coupling constants  $J_{H,^{119}Sn}$  and  $J_{H,^{117}Sn}$  abbreviated as  $J_{H,Sn}$ . – Analytical GLC: Siemens Sichromat 3, glass capillary coated with Supelcowax-10 (30 m  $\times$  0.32 mm). – All reactions were performed in oven-dried (100°C) glassware under dry nitrogen. Compounds were purified by flash chromatography<sup>28</sup> on Merck silica gel 60 (particle size 0.040–0.063 mm, 230–400 mesh ASTM); eluents given in brackets. – Yields refer to analytically pure samples.

*3-[(Tributylstannyl)methoxy]-1-propyne (10)*: At room temp. iodo(tributylstannyl)methane<sup>8,10</sup> (2.761 g, 6.41 mmol, 1.1 equiv.) was added to a stirred suspension of KH (0.361 g, 9.02 mmol, 1.6 equiv.) and propargyl alcohol (0.325 g, 5.80 mmol) in THF (30 ml). After 17 h the reaction was quenched with satd. aqueous NH<sub>4</sub>Cl (20 ml) and extracted with H<sub>2</sub>O and ether (4  $\times$  100 ml). The crude product was chromatographed (petroleum ether) to give **10** (1.493 g, 72%). – <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  = 0.89 (t,  $J$  = 7.2, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), superimposes 0.91 (m<sub>c</sub>, 3 SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.30 (qt, both  $J$  values = 7.2, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.50 (m<sub>c</sub>, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.40 (t,  $^4J_{1,3}$  = 2.3, 1-H), 3.79 (s with superimposing d caused by  $J_{H,Sn}$  = 16.5, OCH<sub>2</sub>Sn), 4.05 (d,  $^4J_{3,1}$  = 2.3, 3-H<sub>2</sub>).

C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>Sn (359.1) Calcd. C 53.51 H 8.98  
Found C 53.71 H 9.01

*Alkynols 11a–d*: **11b** (72%, along with 18% recovered **10**), **11c** (76%) and **11d** (82%, along with 16% recovered **10**) were obtained from **10** in the indicated yields following the procedure exemplified for **11a** (cf. ref.<sup>29</sup>).

*1-Phenyl-6-[(tributylstannyl)methoxy]-4-hexyn-3-ol (11a)*: At 0°C **10** (1.522 g, 4.24 mmol) in THF (4 ml) was added to EtMgBr (ca. 2.0 mol/l in THF; 2.80 ml, 5.60 mmol, 1.3 equiv.) in THF (5 ml). After 30 min at 0°C the mixture was warmed to 45–55°C and recooled to 0°C after 3 h. 3-Phenylpropanal (0.785 g, 5.85 mmol, 1.4 equiv.) in THF (3 ml) was added. After 2.5 h at 5–15°C the reaction was quenched with satd. aqueous NH<sub>4</sub>Cl (10 ml) and H<sub>2</sub>O (5 ml); the crude product was purified by flash chromatography [petroleum ether/ether (20:1  $\rightarrow$  4:1)] to yield **11a** (1.495 g, 72%). – <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  = 0.88 (t,  $J$  = 7.3, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), superimposed by 0.92 (m<sub>c</sub>, 3 SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.30 (qt, both  $J$  values 7.3, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.49 (m<sub>c</sub>, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.75 (d,  $J_{OH,3}$  = 5.5, OH), 2.05 (m<sub>c</sub>, 2-H<sub>2</sub>), 2.81 (t,  $J_{1,2}$  = 7.8, 1-H<sub>2</sub>), 3.77 (s with superimposing d caused by  $J_{H,Sn}$  = 16.2, OCH<sub>2</sub>Sn), 4.09 (d,  $^5J_{6,3}$  = 1.6, 6-H<sub>2</sub>), 4.43 (br. td,  $J_{3,2}$  = 8.0,  $J_{3,OH}$  = 5.5, 3-H), 7.16–7.32 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>Sn (493.3) Calcd. C 60.87 H 8.58  
Found C 60.91 H 8.66

*2-Methyl-6-[(tributylstannyl)methoxy]-4-hexyn-3-ol (11b)*: <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  = 0.89 (t,  $J$  = 7.3, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), superimposes 0.91 (m<sub>c</sub>, 3 SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.00 and 1.02 [2 d, both  $J$  values 5.9, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH], 1.30 (qt, both  $J$  values 7.3, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.50 (m<sub>c</sub>, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.72 (d,  $J_{OH,3}$  = 5.6, OH), 1.89 (dsept,  $J_{2,3} = J_{vic} = 6.6$ , 2-H), 3.77 (s with superimposing d caused by  $J_{H,Sn}$  = 16.3, OCH<sub>2</sub>Sn), 4.09 (d,  $^5J_{6,3}$  = 1.7, 6-H<sub>2</sub>), 4.23 (ddt,  $J_{3,OH} = J_{3,2} = 5.7$ ,  $^5J_{3,6} = 1.7$ , 3-H).

C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>Sn (431.2) Calcd. C 55.71 H 9.35  
Found C 55.87 H 9.50

*1-Phenyl-4-[(tributylstannyl)methoxy]-2-butyn-1-ol (11c)*: <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  = 0.89 (t,  $J$  = 7.3, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), superimposed by 0.91 (m<sub>c</sub>,

with superimposing d caused by  $J_{H,Sn} = 51$ , 3  $SnCH_2CH_2$ , 1.29 (qt, all  $J$  values 7.3, 3  $CH_2CH_2CH_3$ ), 1.49 ( $m_c$ , 3  $CH_2CH_2CH_2$ ), 2.15 (d,  $J_{OH,1} = 6.2$ , OH), 3.79 (s with superimposing d caused by  $J_{H,Sn} = 16.3$ ,  $OCH_2Sn$ ), 4.14 (d,  $^3J_{4,1} = 1.6$ , 4-H<sub>2</sub>), 5.53 (br. d,  $J_{1,OH} = 6.2$ , 1-H), 7.33–7.57 (m,  $C_6H_5$ ).

$C_{23}H_{38}O_2Sn$  (465.3) Calcd. C 59.38 H 8.23  
Found C 59.65 H 8.04

**2,2-Dimethyl-6-[(tributylstannyl)methoxy]-4-hexyn-3-ol (11d):**  $^1H$  NMR:  $\delta = 0.89$  (t,  $J = 7.2$ , 3  $CH_2CH_3$ ), superimposed by 0.91 ( $m_c$ , 3  $SnCH_2CH_2$ ), 1.01 [s,  $(CH_3)_3C$ ], 1.30 (qt, all  $J$  values 7.3, 3  $CH_2CH_2CH_3$ ), 1.50 ( $m_c$ , 3  $CH_2CH_2CH_2$ ), 1.70 (d,  $J_{OH,3} = 5.9$ , OH), 3.77 (s with superimposing d caused by  $J_{H,Sn} = 16.3$ ,  $OCH_2Sn$ ), 4.06 (dt,  $J_{3,OH} = 6.0$ ,  $^3J_{3,6} = 1.5$ , 3-H), 4.09 (d,  $^5J_{6,3} = 1.6$ , 6-H<sub>2</sub>).

$C_{21}H_{42}O_2Sn$  (445.3) Calcd. C 56.65 H 9.51  
Found C 56.60 H 9.22

**(E)-2-Methyl-6-[(tributylstannyl)methoxy]-4-hexen-3-ol (12a):** At 0°C **11b** (0.903 g, 2.09 mmol) in THF (6 ml) was added dropwise to "Red-Al" (3.4 mmol/l in toluene; 1.23 ml, 4.18 mmol, 2.0 equiv.) in THF (4 ml). After 2 h the temp. was allowed to raise to room temp. for another 2 h. The reaction was quenched with  $H_2SO_4$  (3.5 mol/l, 9 ml) and  $H_2O$  (3 ml) and the mixture extracted with ether (2 × 60 ml). The organic layer was washed with  $H_2O$  (2 × 70 ml) and satd. aqueous NaCl (70 ml); flash chromatography [petroleum ether/ether (8:1)] yielded **12a** (0.372 g, 41%). —  $^1H$  NMR:  $\delta = 0.89$  (t,  $J = 7.3$ , 3  $CH_2CH_3$ ), superimposed by 0.76–1.02 [m, 3  $SnCH_2CH_2$ ,  $(CH_3)_2CH$ ], 1.30 (qt, all  $J$  values 7.3, 3  $CH_2CH_2CH_3$ ), 1.50 ( $m_c$ , 3  $CH_2CH_2CH_2$ ), 1.74 (dsept,  $J_{2,3} = J_{vic} = 6.7$ , 2-H), 3.72 (s, with superimposing d caused by  $J_{H,Sn} = 14.4$ ,  $OCH_2Sn$ ), 3.87–3.88 (m, 3-H, 6-H<sub>2</sub>), 5.71 (m, 4-, 5-H); OH signal not visible. —  $^{13}C$  NMR:  $\delta = 8.99$  (including satellites for  $^1J_{C,119Sn} = 321$ ,  $^1J_{C,117Sn} = 307$ , 3  $SnCH_2$ ), 13.73 (3  $CH_2CH_3$ ), 17.99 and 18.21 [ $(CH_3)_2CH$ ], 27.33 (including satellites for  $^3J_{C,117Sn} = ^3J_{C,119Sn} = 52$ , 3  $CH_2CH_2CH_3$ ), 29.15 (including satellites for  $^3J_{C,117Sn} = ^3J_{C,119Sn} = 21$ , 3  $SnCH_2CH_2$ ), 33.77 (C-2), 61.40 (including satellites for  $^1J_{C,119Sn} = 364$ ,  $^1J_{C,117Sn} = 345$ ,  $OCH_2Sn$ ), 75.07 (including satellites for  $^3J_{C,117Sn} = ^3J_{C,119Sn} = 42$ , C-6), 77.52 (C-3), 128.62, 133.66 (C-4, -5).

$C_{20}H_{42}O_2Sn$  (433.2) Calcd. C 55.45 H 9.77  
Found C 55.27 H 9.76

**(E)-1-Phenyl-4-[(tributylstannyl)methoxy]-2-buten-1-ol (12b)** was obtained from **11c** (0.209 g, 0.45 mmol) in 69% yield as described for the preparation of **12a** from **11b**. —  $^1H$  NMR:  $\delta = 0.88$  (t,  $J = 7.2$ , 3  $CH_2CH_3$ ), superimposed by 0.89 ( $m_c$ , 3  $SnCH_2$ ), 1.29 (qt, all  $J$  values 7.3, 3  $CH_2CH_2CH_3$ ), 1.50 ( $m_c$ , 3  $CH_2CH_2CH_2$ ), 1.95 (d,  $J_{OH,1} = 3.5$ , OH), 3.71 (s, with superimposing d caused by  $J_{H,Sn} = 14.5$ ,  $OCH_2Sn$ ), 3.89 (d,  $J_{4,3} = 4.4$ , 4-H<sub>2</sub>), 5.23 (br. dd,  $J_{1,OH} = J_{1,2} = 3.6$ , 1-H), AB signal ( $\delta_A = 5.83$ ,  $\delta_B = 5.90$ ,  $J_{trans} = 15.5$ , in addition split by  $J_{A,4} = 4.7$ ,  $J_{B,1} = 5.5$ ,  $H_A = 3$ -H,  $H_B = 2$ -H), 7.27–7.39 ( $C_6H_5$ ). —  $^{13}C$  NMR:  $\delta = 8.98$  (including satellites for  $^1J_{C,119Sn} = 321$ ,  $^1J_{C,117Sn} = 308$ , 3  $SnCH_2$ ), 13.73 (3  $CH_2CH_3$ ), 27.31 (including satellites for  $^3J_{C,117Sn} = ^3J_{C,119Sn} = 53$ , 3  $CH_2CH_2CH_3$ ), 29.12 (including satellites for  $^2J_{C,117Sn} = ^2J_{C,119Sn} = 21$ , 3  $SnCH_2CH_2$ ), 61.59 ( $OCH_2Sn$ ), 74.62 (C-1), 74.91 (including satellites for  $^3J_{C,117Sn} = ^3J_{C,119Sn} \approx 36$ , C-4), 126.27, 127.67, 128.22, 128.51, 134.32, 142.81 (C-2, -3,  $C_6H_5$ ).

$C_{23}H_{40}O_2Sn$  (467.3) Calcd. C 59.12 H 8.63  
Found C 59.20 H 8.50

**(Z)-Alkenols 14:** Hydrogenation (Lindlar catalyst, 0.082 g of quinoline, 1 bar, 20 h) of **11a** (1.229 g, 2.49 mmol) in methanol (6 ml) followed by flash chromatography [petroleum ether/ether (8:1)] gave **14a** in 72% yield (0.894 g). Hydrogenations at 3 bar furnished **14b** (24h) from **11b**, **14c** (15 h) from **11c**, and **14d** (15 d) from **11d**, in yields of 90, 90, and 61%, respectively.

**(Z)-1-Phenyl-6-[(tributylstannyl)methoxy]-4-hexen-3-ol (14a):**  $^1H$  NMR:  $\delta = 0.89$  (t,  $J = 7.3$ , 3  $CH_2CH_3$ ), superimposed by 0.91 ( $m_c$ , with superimposing d caused by  $J_{H,Sn} = 50$ , 3  $SnCH_2CH_2$ ), 1.30 (qt, all  $J$  values 7.3, 3  $CH_2CH_2CH_3$ ), 1.50 ( $m_c$ , 3  $CH_2CH_2CH_2$ ), AB signal ( $\delta_A = 1.78$ ,  $\delta_B = 1.92$ ,  $J_{AB} = 13.5$ , in addition split by  $J'_A = 9.7$ ,  $J'_B = J''_B = 6.1$ ,  $J'_B = 9.4$ ,  $J''_B = 7.2$ ,  $J'''_B = 6.4$ , 2-H<sub>2</sub>), 2.28 (d,  $J_{OH,3} = 2.6$ , OH), AB signal ( $\delta_A = 2.67$ ,  $\delta_B = 2.73$ ,  $J_{A,B} = 13.8$ , in addition split by  $J'_A = 9.2$ ,  $J'_B = 6.4$ ,  $J'_B = 9.5$ ,  $J'_B = 6.3$ , 1-H<sub>2</sub>), AB signal ( $\delta_A = 3.68$ ,  $\delta_B = 3.72$ ,  $J_{A,B} = 10.3$ , with superimposing d caused by  $J_{H,Sn} = 15.3$ ,  $OCH_2Sn$ ), AB signal ( $\delta_A = 3.88$ ,  $\delta_B = 3.96$ ,  $J_{AB} = 12.2$ , in addition split by  $J_{A,5} = 4.4$ ,  $J_{B,5} = 4.7$ , 6-H<sub>2</sub>), 4.40 ( $m_c$ , 3-H), 5.59–5.70\* (m, 4-, 5-H), 7.15–7.31 (m,  $C_6H_5$ ); \*upon addition of  $Eu(fod)_3$  an AB signal was observed ( $\delta_A = 5.87$ ,  $\delta_B = 5.92$ ,  $J_{cis} = 11.4$ , in addition split by  $J_{A,6} = 5.8$ ,  $J_{B,3} = 7.6$ ,  $H_A = 5$ -H,  $H_B = 4$ -H). —  $^{13}C$  NMR:  $\delta = 8.96$  (3  $SnCH_2CH_2$ , including satellites for  $^1J_{C,117Sn} = ^1J_{C,119Sn} = 314$ ), 13.72 (3  $CH_2CH_3$ ), 27.30 (3  $CH_2CH_2CH_3$ , including satellites for  $^3J_{C,117Sn} = ^3J_{C,119Sn} = 53$ ), 29.11 (including satellites for  $^2J_{C,117Sn} = ^2J_{C,119Sn} = 21$ , 3  $CH_2CH_2CH_2$ ), 31.69, 38.74 (C-1 and C-2), 61.93 (including satellites for  $^1J_{C,117Sn} = ^1J_{C,119Sn} = 360$ ,  $OCH_2Sn$ ), 67.39 (C-3), 71.42 (C-6,  $^3J_{C,Sn} = 45$ ), 125.81, 128.36, 128.41, 135.91, 141.91 (C-4, -5,  $C_6H_5$ ).

$C_{25}H_{44}O_2Sn$  (495.3) Calcd. C 60.62 H 8.95  
Found C 60.80 H 8.82

**(Z)-2-Methyl-6-[(tributylstannyl)methoxy]-4-hexen-3-ol (14b):**  $^1H$  NMR:  $\delta = 0.89$  (t,  $J = 7.0$ , 3  $CH_2CH_3$ ), superimposed by 0.90 ( $m_c$ , 3  $SnCH_2CH_2$ , 6-H<sub>2</sub>), 0.96 [d,  $J_{vic} = 6.7$ ,  $(CH_3)_2CH$ ], 1.30 (qt, all  $J$  values 7.3, 3  $CH_2CH_2CH_3$ ), 1.49 ( $m_c$ , 3  $CH_2CH_2CH_2$ ), 1.71 (dsept,  $J_{2,3} = J_{vic} = 6.7$ , 2-H), 1.93 (d,  $J_{OH,3} = 3.7$ , OH), AB signal ( $\delta_A = 3.70$ ,  $\delta_B = 3.74$ ,  $J_{AB} = 10.3$ , with superimposing d caused by  $J_{H,Sn} = 15.0$ ,  $OCH_2Sn$ ), AB signal ( $\delta_A = 3.90$ ,  $\delta_B = 4.02$ ,  $J_{AB} = 12.1$ , in addition split by  $J_{A,5} = 5.5$ ,  $J_{A,4} \approx 1.4$ ,  $J_{B,5} = 6.3$ ,  $J_{B,4} \approx 1.5$ , 6-H<sub>2</sub>), 4.10 (ddd,  $J_{3,4} = 8.1$ ,  $J_{3,2} = 7.4$ ,  $J_{3,OH} = 3.6$ , 3-H), AB signal ( $\delta_A = 5.60$ ,  $\delta_B = 5.68$ ,  $J_{cis} = 11.4$ , in addition split by  $J_{4,3} = 8.0$ ,  $J_{5,6A} = J_{5,6B} = 5.7$ ,  $J_{4,6A} = J_{4,6B} \approx 1.0$ ,  $H_A = 4$ -H,  $H_B = 5$ -H). —  $^{13}C$  NMR:  $\delta = 9.05$  (3  $SnCH_2CH_2$ , including satellites for  $^1J_{C,119Sn} = 323$ ,  $^1J_{C,117Sn} = 309$ ), 13.80 (3  $CH_2CH_3$ ), 18.23 [ $(CH_3)_2CH$ ], 27.40 (including satellites for  $^3J_{C,117Sn} = ^3J_{C,119Sn} = 53$ , 3  $CH_2CH_2CH_3$ ), 29.21 (including satellites for  $^2J_{C,117Sn} = ^2J_{C,119Sn} = 21$ , 3  $CH_2CH_2CH_2$ ), 34.08 (C-2), 61.95 (including satellites for  $^1J_{C,119Sn} = 360$ ,  $^1J_{C,117Sn} = 345$ ,  $OCH_2Sn$ ), 71.50 (including satellites for  $^3J_{C,117Sn} = ^3J_{C,119Sn} = 42$ , C-6), 73.00 (C-3), 129.10, 134.40 (C-4, -5).

$C_{20}H_{42}O_2Sn$  (433.2) Calcd. C 55.45 H 9.77  
Found C 55.62 H 9.81

**(Z)-1-Phenyl-4-[(tributylstannyl)methoxy]-2-buten-1-ol (14c):**  $^1H$  NMR:  $\delta = 0.89$  (t,  $J = 7.2$ , 3  $CH_2CH_3$ ), superimposed by 0.91 ( $m_c$ , with superimposing d caused by  $J_{H,Sn} = 50.2$ , 3  $SnCH_2CH_2$ ), 1.30 (qt, all  $J$  values 7.3, 3  $CH_2CH_2CH_3$ ), 1.49 ( $m_c$ , 3  $CH_2CH_2CH_2$ ), 2.50 (d,  $J_{OH,1} = 3.6$ , OH), AB signal ( $\delta_A = 3.73$ ,  $\delta_B = 3.76$ ,  $J_{AB} = 10.3$ , with superimposing d caused by  $J_{H,Sn} = 15.5$ ,  $OCH_2Sn$ ), AB signal ( $\delta_A = 4.01$ ,  $\delta_B = 4.14$ ,  $J_{AB} = 12.7$ , in addition split by  $J_{A,3} = 5.8$ ,  $J_{A,2} \approx 1.5$ ,  $J_{B,3} = 6.2$ ,  $J_{B,2} = 1.3$ , 4-H<sub>2</sub>), 5.53 (dd,  $J_{1,2} = 7.8$ ,  $J_{1,OH} = 3.6$ , 1-H), AB signal ( $\delta_A = 5.70$ ,  $\delta_B = 5.82$ ,  $J_{cis} = 11.4$ , in addition split by  $J_{A,4} = 5.8$ ,  $J_{B,1} = 7.9$ ,  $H_A = 3$ -H,  $H_B = 2$ -H), 7.25–7.41 (m,  $C_6H_5$ ).

$C_{23}H_{40}O_2Sn$  (467.3) Calcd. C 59.12 H 8.63  
Found C 59.04 H 8.48

**(Z)-2,2-Dimethyl-6-[(tributylstannyl)methoxy]-4-hexen-3-ol (14d):**  $^1H$  NMR:  $\delta = 0.89$  (t,  $J = 7.2$ , 3  $CH_2CH_3$ ), superimposed by 0.90 ( $m_c$ , 3  $SnCH_2CH_2$ ), 0.91 [s,  $(CH_3)_3C$ ], 1.30 (qt, all  $J$  values 7.3, 3  $CH_2CH_2CH_3$ ), 1.49 ( $m_c$ , 3  $CH_2CH_2CH_2$ ), 1.77 (d,  $J_{OH,3} = 3.9$ , OH), AB signal ( $\delta_A = 3.70$ ,  $\delta_B = 3.75$ ,  $J_{AB} = 10.4$ , with superim-



posing d caused by  $J_{\text{H,Sn}} = 15.0$ ,  $\text{OCH}_2\text{Sn}$ , 3.86–4.09 (m, 6-H<sub>2</sub>, 3-H), 5.60–5.73 (m, 4-, 5-H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{Sn}$  (447.3) Calcd. C 56.39 H 9.92  
Found C 56.68 H 9.94

*Allyl Alcohols 13 and 15: 13b* (87%), *13c* (77%), *13d* (74%), *13e* (62%), *13g* (97%), *13h* (92%), *15a* (81%), and *15b* (50%) were prepared in the indicated yields following the procedure exemplified for **13a**.

*Z*-4-(*Benzoyloxy*)-6-phenyl-1-[(tributylstannyl)methoxy]-2-hexene (**13a**): At 0°C **14a** (0.869 mg, 1.76 mmol) in THF (5 ml) was added dropwise to a suspension of KH (0.170 g, 4.25 mmol, 2.4 equiv.) in THF (2 ml). After 2 h at room temp., benzyl iodide (0.496 g, 2.27 mmol, 1.3 equiv.) in THF (4 ml) was added. After 1 h the reaction was quenched with  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (5 ml) and  $\text{H}_2\text{O}$  (5 ml). Extraction with ether (4 × 15 ml) and flash chromatography [petroleum ether/ether (30:1)] furnished **13a** (0.946 g, 92%). —  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 0.88$  (t,  $J = 7.3$ , 3  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), superimposed by 0.90 (m<sub>c</sub>, with superimposing d caused by  $J_{\text{H,Sn}} = 50.0$ , 3  $\text{SnCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.29 (qt, all  $J$  values 7.3,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.50 (m<sub>c</sub>, 3  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.69–2.07 (m, 2-H<sub>2</sub>), AB signal ( $\delta_A = 2.64$ ,  $\delta_B = 2.74$ ,  $J_{\text{AB}} = 14.0$ , in addition split by  $J'_A = 9.7$ ,  $J'_B = 6.7$ ,  $J''_B = 9.9$ ,  $J''_A = 5.8$ , 6-H<sub>2</sub>), AB signal ( $\delta_A = 3.64$ ,  $\delta_B = 3.66$ ,  $J_{\text{AB}} = 10.2$ , with superimposing d caused by  $J_{\text{H,Sn}} = 15.2$ ,  $\text{OCH}_2\text{Sn}$ ), AB signal ( $\delta_A = 3.79$ ,  $\delta_B = 3.87$ ,  $J_{\text{AB}} = 12.3$ , in addition split by  $J_{A,2} = 5.8$ ,  $J_{A,3} \approx 1.6$ ,  $J_{B,2} = 7.0$ ,  $J_{B,3} \approx 2.0$ , 1-H<sub>2</sub>), 4.08 (m<sub>c</sub>, 4-H), AB signal ( $\delta_A = 4.32$ ,  $\delta_B = 4.59$ ,  $J_{\text{AB}} = 11.8$ ,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 5.53 (br. dd,  $J_{\text{cis}} = 11.1$ ,  $J_{3,4} = 9.4$ , 3-H), 5.76 (dt,  $J_{\text{cis}} = 11.2$ ,  $J_{2,1} = 6.0$ , 2-H), 7.14–7.35 (m, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{Sn}$  (585.4) Calcd. C 65.65 H 8.61  
Found C 65.61 H 8.46

*(Z)*-4-(*Benzoyloxy*)-5-methyl-1-[(tributylstannyl)methoxy]-2-hexene (**13b**):  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 0.87$  and  $0.97$  [2 d,  $J = 6.7$ , ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>CH], 0.89 (t,  $J = 7.3$ , 3  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), superimposed by 0.90 (m<sub>c</sub>, 3  $\text{SnCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.30 (qt, all  $J$  values 7.3, 3  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.50 (m<sub>c</sub>, 3  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.78 (dsept,  $J_{5,4} = J_{\text{vic}} = 6.8$ , 5-H), AB signal ( $\delta_A = 3.65$ ,  $\delta_B = 3.73$ ,  $J_{\text{AB}} = 10.3$ , with superimposing d caused by  $J_{\text{H,Sn}} = 15.0$ ,  $\text{OCH}_2\text{Sn}$ ), superimposed by 3.76 (m<sub>c</sub>, 4-H), AB signal ( $\delta_A = 3.82$ ,  $\delta_B = 3.94$ ,  $J_{\text{AB}} = 12.3$ , in addition split by  $J_{A,2} = 5.4$ ,  $J_{A,3} = 1.7$ ,  $J_{B,2} = 7.2$ ,  $J_{B,3} = 1.7$ , 1-H<sub>2</sub>), AB signal ( $\delta_A = 4.59$ ,  $\delta_B = 4.32$ ,  $J_{\text{AB}} = 12.0$ ,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 5.46 (ddt,  $J_{\text{cis}} = 11.3$ ,  $J_{3,4} = 9.6$ ,  $J_{3,1} = 1.7$ , 3-H), 5.82 (dddd,  $J_{\text{cis}} = 11.4$ ,  $J_{2,1B} = 7.2$ ,  $J_{2,1A} = 5.5$ ,  $J_{2,4} \approx 1$ , 2-H), 7.26–7.34 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{Sn}$  (523.4) Calcd. C 61.96 H 9.24  
Found C 62.10 H 9.17

*(Z)*-5-Methyl-4-propoxy-1-[(tributylstannyl)methoxy]-2-hexene (**13c**):  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 0.84$  (d,  $J_{6,5} = 6.9$ , 6-H<sub>3</sub>), 0.89 (t,  $J = 7.2$ , 3  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), superimposed by 0.85–1.04 (m, 3  $\text{SnCH}_2\text{CH}_2$ , 5- $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.30 (qt, all  $J$  values 7.2, 3  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.47 to 1.63 (m, 3  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.72 (dsept, all  $J$  values 6.8, 5-H), 3.18 (dt,  $J_{\text{gem}} = 9.2$ ,  $J' = 6.7$ ,  $\text{OCH}^2\text{H}^1\text{CH}_2$ ), 3.44 (dt,  $J_{\text{gem}} = 9.2$ ,  $J' = 6.6$ ,  $\text{OCH}^1\text{H}^2\text{CH}_2$ ), 3.64 (dd,  $J_{4,3} = 9.5$ ,  $J_{4,5} = 7.1$ , 4-H), AB signal ( $\delta_A = 3.69$ ,  $\delta_B = 3.74$ ,  $J_{\text{AB}} = 10.5$ ,  $\text{OCH}_2\text{Sn}$ ), AB signal ( $\delta_A = 3.89$ ,  $\delta_B = 4.01$ ,  $J_{\text{AB}} = 12.3$ , in addition split by  $J_{A,2} = 5.2$ ,  $J_{A,3} = 1.5$ ,  $J_{B,2} = 5.5$ ,  $J_{B,3} = 1.6$ , 1-H<sub>2</sub>), 5.39 (ddt,  $J_{\text{cis}} = 11.3$ ,  $J_{3,4} = 9.6$ ,  $J_{3,1} \approx 1.7$ , 3-H), 5.74 (dt,  $J_{\text{cis}} = 11.5$ ,  $J_{2,1} = 6.0$ , 2-H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{Sn}$  (475.3) Calcd. C 58.12 H 10.18  
Found C 57.91 H 10.17

*(Z)*-4-(*Methoxymethoxy*)-5-methyl-1-[(tributylstannyl)methoxy]-2-hexene (**13d**):  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 0.89$  (t,  $J = 7.0$ , 3  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), superimposed by 0.85–0.94 (m, 3  $\text{SnCH}_2\text{CH}_2$ , 6-H<sub>3</sub>), 0.98 (d,  $J_{\text{vic}} = 6.8$ , 5- $\text{CH}_3$ ), 1.29 (qt, all  $J$  values 7.5, 3  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.50 (m<sub>c</sub>, 3  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.75 (dsept,  $J_{5,4} = J_{\text{vic}} = 6.8$ , 5-H), 3.36 (s,  $\text{OMe}$ ),

AB signal ( $\delta_A = 3.68$ ,  $\delta_B = 3.73$ ,  $J_{\text{AB}} = 10.3$ ,  $\text{OCH}_2\text{Sn}$ ), superimposed by 3.88–4.10 (m, 1-H<sub>2</sub>, 4-H), AB signal ( $\delta_A = 4.49$ ,  $\delta_B = 4.66$ ,  $J_{\text{AB}} = 6.8$ ,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 5.36 (br. dd, all  $J$  values ca. 10, 3-H), 5.82 (dt,  $J_{\text{cis}} \approx 11.5$ ,  $J_{2,1} \approx 6.0$ , 2-H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{Sn}$  (477.3) Calcd. C 55.36 H 9.71  
Found C 55.55 H 9.88

*(Z)*-4-[(2-Methoxyethoxy)methoxy]-5-methyl-1-[(tributylstannyl)methoxy]-2-hexene (**13e**):  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 0.89$  (t,  $J = 7.3$ , 3  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), superimposed by 0.89–0.97 [m, 3  $\text{SnCH}_2\text{CH}_2$  and ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>CH], 1.30 (qt, all  $J$  values 7.2, 3  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.50 (m<sub>c</sub>, 3  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.75 (dsept, all  $J$  values 6.8, 5-H), 3.39 (s,  $\text{OMe}$ ), AB signal ( $\delta_A = 3.66$ ,  $\delta_B = 3.71$ ,  $J_{\text{AB}} = 10.0$ ,  $\text{OCH}_2\text{Sn}$ ), superimposed by 3.53–3.77 (m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), AB signal ( $\delta_A = 3.92$ ,  $\delta_B = 3.99$ ,  $J_{\text{AB}} = 12.6$ , in addition split by  $J_{A,2} = 5.9$ ,  $J_{A,3} = 1.8$ ,  $J_{B,2} = 6.6$ ,  $J_{B,3} = 1.5$ , 1-H<sub>2</sub>), 4.04 (dd,  $J_{4,3} = 9.6$ ,  $J_{4,5} = 7.0$ , 4-H), AB signal ( $\delta_A = 4.62$ ,  $\delta_B = 4.71$ ,  $J_{\text{AB}} = 6.9$ ,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 5.36 (ddt,  $J_{\text{cis}} = 11.2$ ,  $J_{3,4} = 9.6$ ,  $J_{3,1} \approx 1.8$ , 3-H), 5.76 (dt,  $J_{\text{cis}} = 11.4$ ,  $J_{2,1} \approx 6.1$ , 2-H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{O}_4\text{Sn}$  (521.4) Calcd. C 55.29 H 9.67  
Found C 55.41 H 9.53

*(Z)*-4-(*Isopropylcarbamoyloxy*)-5-methyl-1-[(tributylstannyl)methoxy]-2-hexene (**13f**): A mixture of **11b** (0.446 g, 1.03 mmol) and isopropyl isocyanate (0.191 g, 2.43 mmol, 2.2 equiv.) in petroleum ether (2 ml) was heated at 50–60°C for 5 h. The solvent was removed under reduced pressure, and the crude product was purified by flash chromatography [petroleum ether/ether (10:1)] yielding **13f** (0.387 g, 73%). —  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 0.88$  (t,  $J = 7.2$ , 3  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), superimposed by 0.86–0.92 [m, 3  $\text{SnCH}_2\text{CH}_2$ , 5-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>], 1.13 and 1.15 [2 d, all  $J$  values 6.5,  $\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.29 (qt, all  $J$  values 7.2, 3  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.49 (m<sub>c</sub>, 3  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.82 (m<sub>c</sub>, 5-H), AB signal ( $\delta_A = 3.69$ ,  $\delta_B = 3.73$ ,  $J_{\text{AB}} = 10.5$ , with superimposing d caused by  $J_{\text{H,Sn}} = 15.3$ ,  $\text{OCH}_2\text{Sn}$ ), 3.68–3.83 [m,  $\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 4.07 (ddd,  $J_{1,2} = 6.2$ ,  $J_{1,3} = {}^5J_{1,4} = 1$ , 1-H<sub>2</sub>), 4.42 (m<sub>c</sub>, NH), 5.14 (m<sub>c</sub>, 4-H), 5.43 (dd,  $J_{\text{cis}} = 11.2$ ,  $J_{3,4} = 9.6$ , 3-H), 5.74 (dt,  $J_{\text{cis}} = 11.3$ ,  $J_{2,1} = 6.0$ , 2-H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{NO}_3\text{Sn}$  (518.4) Calcd. C 55.61 H 9.53 N 2.70  
Found C 55.64 H 9.67 N 2.72

*(Z)*-1-(*Benzoyloxy*)-1-phenyl-4-[(tributylstannyl)methoxy]-2-butene (**13g**):  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 0.88$  (t,  $J = 7.2$ , 3  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), superimposed by 0.90 (m<sub>c</sub>, 3  $\text{SnCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.29 (qt, all  $J$  values 7.3,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.50 (m<sub>c</sub>, 3  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), AB signal ( $\delta_A = 3.65$ ,  $\delta_B = 3.71$ ,  $J_{\text{AB}} = 10.3$ ,  $\text{OCH}_2\text{Sn}$ ), 3.98 (m<sub>c</sub>, 4-H<sub>2</sub>), AB signal ( $\delta_A = 4.50$ ,  $\delta_B = 4.55$ ,  $J_{\text{AB}} = 11.9$ ,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 5.17 (m<sub>c</sub>, 1-H), 5.74 (m<sub>c</sub>, 2-, 3-H), 7.26–7.37 (m, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{Sn}$  (557.4) Calcd. C 64.65 H 8.32  
Found C 64.83 H 8.23

*(Z)*-4-(*Benzoyloxy*)-5,5-dimethyl-1-[(tributylstannyl)methoxy]-2-hexene (**13h**):  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 0.89$  (t,  $J = 7.2$ , 3  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), superimposes 0.90 (m<sub>c</sub>, 3  $\text{SnCH}_2\text{CH}_2$ ), 0.90 [s, ( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>C], 1.30 (qt, all  $J$  values 7.3,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.50 (m<sub>c</sub>, 3  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.66 (d,  $J_{4,3} = 9.0$ , 4-H), AB signal ( $\delta_A = 3.67$ ,  $\delta_B = 3.74$ ,  $J_{\text{AB}} = 10.3$ , with superimposing d caused by  $J_{\text{H,Sn}} = 15.2$ ,  $\text{OCH}_2\text{Sn}$ ), AB signal ( $\delta_A = 3.80$ ,  $\delta_B = 3.96$ ,  $J_{\text{AB}} = 12.3$ , in addition split by  $J_{A,2} = 5.0$ ,  $J_{A,3} = 1.6$ ,  $J_{B,2} = 7.4$ ,  $J_{B,3} = 1.6$ , 1-H<sub>2</sub>), AB signal ( $\delta_A = 4.28$ ,  $\delta_B = 4.60$ ,  $J_{\text{AB}} = 12.1$ ,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 5.49 (ddt,  $J_{\text{cis}} = 11.5$ ,  $J_{3,4} = 9.9$ ,  $J_{3,1} = 1.5$ , 3-H), 5.84 (ddd,  $J_{\text{cis}} = 12.0$ ,  $J_{2,1B} = 7.0$ ,  $J_{2,1A} = 5.0$ , 2-H), 7.26–7.33 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{Sn}$  (537.4) Calcd. C 62.58 H 9.38  
Found C 62.71 H 9.44

*(E)*-4-(*Benzoyloxy*)-5-methyl-1-[(tributylstannyl)methoxy]-2-hexene (**15a**):  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 0.89$  (t,  $J = 7.2$ , 3  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), superimposed by 0.80–1.03 [m, 3  $\text{SnCH}_2\text{CH}_2$ , ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>CH], 1.30 (qt, all

*J* values 7.3, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.51 (m<sub>c</sub>, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.80 (dsept, all *J* values 6.8, 5-H), 3.44 (dd, all *J* values ca. 7, 4-H), 3.72 (s with superimposing d caused by  $J_{H,Sn} = 14.5$ , OCH<sub>2</sub>Sn), 3.92 (d,  $J_{1,2} = 5.2$ , 1-H<sub>2</sub>), AB signal ( $\delta_A = 4.33$ ,  $\delta_B = 4.60$ ,  $J_{AB} = 12.0$ , OCH<sub>2</sub>Ph), AB signal ( $\delta_A = 5.57$ ,  $\delta_B = 5.67$ ,  $J_{trans} = 15.7$ , in addition split by  $J_{A,4} = 7.8$ ,  $J_{B,1} = 5.2$ , H<sub>A</sub> = 3-H, H<sub>B</sub> = 2-H), 7.23–7.36 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>27</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>Sn (523.4) Calcd. C 61.96 H 9.24  
Found C 61.92 H 9.04

(*E*)-1-(Methoxymethoxy)-1-phenyl-4-[(tributylstannyl)methoxy]-2-butene (**15b**): <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 0.88$  (t, *J* = 7.3, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), superimposed by 0.89 (m<sub>c</sub>, 3 SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.29 (qt, all *J* values 7.3, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.49 (m<sub>c</sub>, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.38 (s, OMe), 3.69 (s with superimposing d caused by  $J_{H,Sn} = 14.7$ , OCH<sub>2</sub>Sn), 3.88 (m<sub>c</sub>, 4-H<sub>2</sub>), AB signal ( $\delta_A = 4.60$ ,  $\delta_B = 4.73$ ,  $J_{AB} = 6.7$ , OCH<sub>2</sub>O), 5.12 (m<sub>c</sub>, 1-H), 5.78–5.80 (m, 2-H, 3-H), 7.26–7.38 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>25</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>Sn (511.3) Calcd. C 58.73 H 8.67  
Found C 58.94 H 8.93

2-(3,4-Dihydro-2H-pyran-2-yl)methanol (**17b**): At  $-70^\circ\text{C}$ , DIBAL (1.0 mol/l in hexane; 45 ml, 45 mmol, 2.2 equiv.) was added dropwise to (3,4-dihydro-2H-pyran-2-yl)methyl 3,4-dihydro-2H-pyran-2-carboxylate (**16**; 4.67 g, 20.8 mmol) in THF (10 ml). After stirring at  $0^\circ\text{C}$  for 1 h, the reaction was quenched at  $-70^\circ\text{C}$  by successive additions of MeOH (10 ml) and aqueous K<sub>2</sub>Na tartrate (47 g in 130 ml). Extractive workup (4 × 100 ml ether) and distillation under reduced pressure (b.p. 65–75°C) furnished **17b** (2.61 g, 55%). — <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 1.62$ –2.15 (m, 3'-H<sub>2</sub>, 4'-H<sub>2</sub>), 3.69 (m<sub>c</sub>, 1-H<sub>2</sub>), 3.93 (m<sub>c</sub>, 2'-H), 4.73 (m<sub>c</sub>, 5'-H), 6.41 (d,  $J_{5,6'} = 6.2$ , 6'-H).

The stannylated ethers **19b** (58%), **19c** (76%), **19d** (63%), **21a** (73%), **21b** (49%), **21c** (45%), and **21d** (60%) were prepared according to the procedure described for **19a**; the preparation of **21d** was published earlier<sup>7a</sup>. For **19b**, **19c**, **21b**, and **21c**, yields include the preceding DIBAL reductions.

(*Z*)-1-(Tetrahydropyran-2-yl)-3-[(tributylstannyl)methoxy]-1-propene (**19a**): At  $0^\circ\text{C}$ , **22a** in THF (5 ml) was added to a stirred suspension of KH (0.356 g, 8.88 mmol, 3.1 equiv.) in the same solvent. The ice bath was removed, and after 2 h iodo(tributylstannyl)methane<sup>8,10</sup> (1.505 g, 3.49 mmol, 1.2 equiv.) in THF (5 ml) was added. After 4 h the reaction was quenched at  $-70^\circ\text{C}$  with satd. aqueous NH<sub>4</sub>Cl (10 ml). Extraction with H<sub>2</sub>O (5 ml) and ether (4 × 20 ml) and chromatography [petroleum ether/ether (20:1)] yielded pure **19a** (1.006 g, 80%). — <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 0.89$  (t, *J* = 7.2, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), superimposing 0.90 (m<sub>c</sub>, 3 SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.30 (qt, both *J* values 7.3, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.51 (m<sub>c</sub>, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), superimposing 1.39–1.88 (m, 3'-H<sub>2</sub>, 4'-H<sub>2</sub>, 5'-H<sub>2</sub>), 3.47 (m<sub>c</sub>, 6'-H<sup>1</sup>), AB signal ( $\delta_A = 3.69$ ,  $\delta_B = 3.73$ ,  $J_{AB} = 10.3$ , with superimposing d caused by  $J_{H,Sn} = 14.6$ , OCH<sub>2</sub>Sn), 3.97 (dd,  $J_{3,2} = 4.7$ ,  $J_{3,1} = 1.4$ , 3-H<sub>2</sub>), superimposing 3.95–4.01 (m, 2'-H), 4.08 (ddd,  $J_{gem} = 10.8$ ,  $J_{6'-H^2,5'-H^1} = 6.3$ ,  $J_{6'-H^2,5'-H^2} = 2.3$ , 6'-H<sup>2</sup>), 5.50–5.62 (m, 1-, 2-H).

C<sub>21</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>Sn (445.3) Calcd. C 56.65 H 9.51  
Found C 56.60 H 9.48

(*Z*)-1-(3,4-Dihydro-2H-pyran-2-yl)-3-[(tributylstannyl)methoxy]-1-propene (**19b**): <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 0.89$  (t, *J* = 7.3, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), superimposing 0.90 (m<sub>c</sub>, 3 SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.30 (qt, both *J* values 7.3, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.50 (m<sub>c</sub>, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.64–2.18 (m, 3'-H<sub>2</sub>, 4'-H<sub>2</sub>), AB signal ( $\delta_A = 3.69$ ,  $\delta_B = 3.72$ ,  $J_{AB} = 10.3$ , with superimposing d caused by  $J_{H,Sn} = 15.0$ , OCH<sub>2</sub>Sn), AB signal ( $\delta_A = 3.97$ ,  $\delta_B = 3.99$ ,  $J_{AB} = 12.2$ , in addition split by  $J_{A,2} = 4.0$ ,  $J_{B,2} = 4.3$ , 3-H<sub>2</sub>), 4.61 (m<sub>c</sub>, 2'-H), 4.69 (m<sub>c</sub>, 5'-H), 5.60–5.70 (m, 1-H, 2-H), 6.38 (dt,  $J_{6',5'} = 6.2$ ,  $J_{6',4'} = 1.5$ , 6'-H).

C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>Sn (443.2) Calcd. C 56.91 H 9.10  
Found C 56.63 H 9.11

(*Z*)-1-(Tetrahydrofuran-2-yl)-3-[(tributylstannyl)methoxy]-1-propene (**19c**): <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 0.89$  (t, *J* = 7.2, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), superimposing 0.89 (m<sub>c</sub>, 3 SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.30 (qt, both *J* values 7.3, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.42–1.61 (m, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 3'-H<sup>1</sup>), 1.82–2.11 (m, 3'-H<sup>2</sup>, 4'-H<sub>2</sub>), 3.71 (s with superimposing d caused by  $J_{H,Sn} = 14.3$ , OCH<sub>2</sub>Sn), 3.72–3.95 (m, 3-H<sub>2</sub>, 5'-H<sub>2</sub>), 4.32 (m<sub>c</sub>, 2'-H), 5.63–5.80 (m, 1-, 2-H).

C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>Sn (431.2) Calcd. C 55.70 H 9.35  
Found C 55.40 H 9.15

(*Z*)-(4'*S*)-1-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-[(tributylstannyl)methoxy]-1-propene (**19d**):  $[\alpha]_D^{20} = +1.1$  (*c* = 3.72, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 0.89$  (t, *J* = 7.2, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), superimposed by 0.90 (m<sub>c</sub>, 3 SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.30 (qt, both *J* values 7.2, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.39 and 1.43 [2 s, 2'-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.48 (m<sub>c</sub>, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.54 (dd,  $J_{gem} = J_{5'-H^1,4'} = 8.0$ , 5'-H<sup>1</sup>), AB signal ( $\delta_A = 3.67$ ,  $\delta_B = 3.70$ ,  $J_{AB} = 10.3$ , with superimposing d caused by  $J_{Sn,H} = 15.4$ , OCH<sub>2</sub>Sn), 3.96 (ddd,  $J_{3,2} = 6.5$ ,  $J_{3,4'} = J_{3,1} = 1.5$ , 3-H<sub>2</sub>), 4.05 (dd,  $J_{gem} = 8.1$ ,  $J_{5'-H^2,4'} = 6.2$ , 5'-H<sup>2</sup>), 4.85 (ddd,  $J_{4',5'-H^1} = J_{4',1} = J_{4',5'-H^2} \approx 7.0$ , 4'-H), AB signal ( $\delta_A = 5.55$ ,  $\delta_B = 5.75$ ,  $J_{cis} = 11.3$ , in addition split by  $J_{A,4'} = 8.2$ ,  $J_{A,3} = 1.5$ ,  $J_{B,3} = 6.2$ ,  $J_{B,4'} = 1.0$ , H<sub>A</sub> = 1-H, H<sub>B</sub> = 2-H).

C<sub>21</sub>H<sub>42</sub>O<sub>3</sub>Sn (461.3) Calcd. C 54.68 H 9.18  
Found C 54.57 H 9.33

(*E*)-1-(Tetrahydropyran-2-yl)-3-[(tributylstannyl)methoxy]-1-propene (**21a**): <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 0.89$  (t, *J* = 7.0, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), superimposed by 0.90 (m<sub>c</sub>, 3 SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.30 (qt, both *J* values 7.3, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.48 (m<sub>c</sub>, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), superimposed by 1.35–1.90 (m, 3'-H<sub>2</sub>, 4'-H<sub>2</sub>, 5'-H<sub>2</sub>), 3.48 (m<sub>c</sub>, 6'-H<sup>1</sup>), 3.70 (s with superimposing d caused by  $J_{Sn,H} = 14.4$ , OCH<sub>2</sub>Sn), 3.79–4.04 (m, 3-H<sub>2</sub>, 2'-H, 6'-H<sup>2</sup>), 5.64–5.78 (m, 1-, 2-H).

C<sub>21</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>Sn (445.3) Calcd. C 56.65 H 9.51  
Found C 56.75 H 9.69

(*E*)-1-(3,4-Dihydro-2H-pyran-2-yl)-3-[(tributylstannyl)methoxy]-1-propene (**21b**): <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 0.89$  (t, *J* = 7.3, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), superimposed by 0.90 (m<sub>c</sub>, 3 SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.30 (qt, both *J* values 7.2, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.50 (m<sub>c</sub>, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.60–2.18 (m, 3'-H<sub>2</sub>, 4'-H<sub>2</sub>), 3.72 (s with superimposing d caused by  $J_{H,Sn} = 14.5$ , OCH<sub>2</sub>Sn), 3.89 (dd,  $J_{3,2} = 3.9$ ,  $J_{3,1} = 0.8$ , 3-H<sub>2</sub>), 4.33 (m<sub>c</sub>, 2'-H), 4.68 (m<sub>c</sub>, 5'-H), 5.71–6.38 (m, 1-, 2-H), 6.39 (dt,  $J_{6',5'} = 6.1$ ,  $J_{6',4'} = 2.0$ , 6'-H).

C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>Sn (443.2) Calcd. C 56.91 H 9.10  
Found C 56.51 H 9.19

(*E*)-1-(Tetrahydrofuran-2-yl)-3-[(tributylstannyl)methoxy]-1-propene (**21c**): <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 0.88$  (t, *J* = 7.2, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), superimposed by 0.89 (m<sub>c</sub>, 3 SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.30 (qt, both *J* values 7.3, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.40–1.60 (m, 3'-H<sup>1</sup>, 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.83–2.12 (m, 3'-H<sup>2</sup>, 4'-H<sub>2</sub>), AB signal ( $\delta_A = 3.68$ ,  $\delta_B = 3.72$ ,  $J_{AB} = 10.3$ , with superimposing d caused by  $J_{H,Sn} \approx 15$ , OCH<sub>2</sub>Sn), 3.72–4.04 (m, 3-H<sub>2</sub>, 5'-H<sub>2</sub>), 4.56 (m<sub>c</sub>, 2'-H), 5.55–5.67 (m, 1-, 2-H).

C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>Sn (431.2) Calcd. C 55.70 H 9.35  
Found C 55.90 H 9.28

The allyl alcohols **22a–c** and **24a–c** were prepared by DIBAL reduction of the α,β-unsaturated esters **23a–c** as exemplified for **22a**. **22a** (*vide infra*) and **24a** (76%) were purified by flash chromatography while **22b**, **22c**, **24b**, and **24c** were transformed without purification into stannylated ethers as described for **19a**. The preparation of **22d** and **24d** was published earlier (cf. Ref. 6,7a) and references cited therein).

(*Z*)-3-(Tetrahydropyran-2-yl)-2-propen-1-ol (**22a**): A solution of **Z-23a** (1.155 g, 6.79 mmol) in THF (14 ml) was treated with DIBAL (1.0 mol/l in hexane; 17.0 ml, 17.0 mmol, 2.5 equiv.) for 20 min at  $-70^\circ\text{C}$  and 1.5 h at  $0^\circ\text{C}$ . The reaction was quenched at  $-70^\circ\text{C}$

with 6 ml MeOH, the mixture poured into aqueous K<sub>2</sub>Na tartrate (ca. 1 mol/l; 50 ml) and extracted with ether (4 × 50 ml). Purification by flash chromatography [petroleum ether/ether (1:2)] yielded 0.788 g **22a** (82%). — <sup>1</sup>H NMR: δ = 1.40–1.92 (m, 3'-H<sub>2</sub>, 4'-H<sub>2</sub>, 5'-H<sub>2</sub>), 2.35 (dd, *J*<sub>OH,1-H<sup>1</sup></sub> = 6.5, *J*<sub>OH,1-H<sup>2</sup></sub> = 5.9, OH), 3.50 (m<sub>c</sub>, 6'-H<sup>1</sup>), 4.01 (br. ddd, *J*<sub>gem</sub> = 11.4, both *J*<sub>vic</sub> values = 2.1, 6'-H<sup>2</sup>), 4.08–4.30 (m, 1-H<sub>2</sub>, 2'-H), 5.54 (ddt, *J*<sub>cis</sub> = 11.4, *J*<sub>3,2'</sub> = 6.8, *J*<sub>3,1</sub> = 1.3, 3-H), 5.75 (dtd, *J*<sub>cis</sub> = 11.4, *J*<sub>2,1</sub> = 6.5, *J*<sub>2,2'</sub> = 1.4, 2-H).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (142.2) Calcd. C 67.57 H 9.92  
Found C 67.25 H 9.98

(*E*)-3-(Tetrahydropyran-2-yl)-2-propen-1-ol (**24a**): <sup>1</sup>H NMR: δ = 1.30–1.94 (m, 3'-H<sub>2</sub>, 4'-H<sub>2</sub>, 5'-H<sub>2</sub>, OH), 3.49 (m<sub>c</sub>, 6'-H<sup>1</sup>), 3.82 (dd, *J*' = 8.9, *J*'' = 5.3, 2'-H), 4.01 (br. dt, *J*<sub>gem</sub> = 11.2, *J*'' = 2.1, 6'-H<sup>2</sup>), 4.15 (t, *J*<sub>1,2</sub> = 5.5, 1-H<sub>2</sub>), AB signal (δ<sub>A</sub> = 5.74, δ<sub>B</sub> = 5.86, *J*<sub>trans</sub> = 15.6, in addition split by *J*<sub>A,2'</sub> = 5.5, *J*<sub>B,1</sub> = 5.2, H<sub>A</sub> = 3-H, H<sub>B</sub> = 2-H). — No satisfactory combustion analysis of **24a** could be obtained.

The α,β-unsaturated esters **23a–c** were prepared from the corresponding alcohols **17a–c** by Swern oxidation<sup>30</sup> followed by treatment with (methoxycarbonylmethyl)triphenylphosphorane in MeOH according to the procedure given for **23a**. Yields were 38% for **23b** (*Z*:*E* 73:27); and 58% for **23c** (*Z*:*E* 81:19). The preparation of **23d** from **20d** has been described by Mulzer et al.<sup>12a</sup>.

Methyl (*E*)- and (*Z*)-3-(Tetrahydropyran-2-yl)-2-propenoates (**23a**): Oxalyl chloride (0.51 g, 4.0 mmol, 1.1 equiv.) in THF (4 ml) was treated with DMSO (0.65 g, 8.3 mmol, 2.5 equiv.) for 7 min at –70°C. Alcohol **17a** (0.421 g, 3.62 mmol) in THF (4 ml) was added followed 2 h later by triethylamine (1.10 g, 10.9 mmol, 3.0 equiv.). After another 15 min at –70°C the mixture was warmed to room temp., diluted with 20 ml of MeOH and transferred by a cannula to (methoxycarbonylmethyl)triphenylphosphorane (1.82 g, 5.43 mmol, 1.5 equiv.) in MeOH (40 ml). After 40 min the mixture was poured into ether (200 ml), washed with 1% HCl (100 ml), ether (100 ml), and 5% aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (100 ml). The crude product – purified by flash chromatography [petroleum ether/ether (10:1)] – gave *Z*-**23a** (0.375 g, 61%) and *E*-**23a** (0.137 g, 22%). — *E*-**23a**: <sup>1</sup>H NMR: δ = 1.26–1.89 (m, 3'-H<sub>2</sub>, 4'-H<sub>2</sub>, 5'-H<sub>2</sub>), 3.50 (m<sub>c</sub>, 6'-H<sup>1</sup>), 3.73 (s, OMe), 3.94–4.07 (m, 6'-H<sup>2</sup>, 2'-H), 6.02 (dd, *J*<sub>trans</sub> = 15.8, *J*<sub>2,2'</sub> = 1.8, 2-H), 6.21 (dd, *J*<sub>trans</sub> = 15.8, *J*<sub>3,2'</sub> = 4.2, 3-H).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (170.2) Calcd. C 63.51 H 8.29  
Found C 63.81 H 8.54

*Z*-**23a**: <sup>1</sup>H NMR: δ = 1.32–1.86 (m, 3'-H<sub>2</sub>, 4'-H<sub>2</sub>, 5'-H<sub>2</sub>), 3.51 (ddd, *J*<sub>gem</sub> = *J*'' = 11.4, *J*''' = 3.0, 6'-H<sup>1</sup>), 3.72 (s, OMe), 3.98 (ddt, *J*<sub>gem</sub> = 11.4, *J*'' = *J*''' = 2.0, 6'-H<sup>2</sup>), 4.90 (dddd, *J*<sub>2,3'ax</sub> = 10.8, *J*<sub>2,3</sub> = 7.4, *J*<sub>2,3'eq</sub> = *J*<sub>2,2</sub> = 1.8, 2'-H), 5.75 (dd, *J*<sub>cis</sub> = 11.8, *J*<sub>2,2'</sub> = 1.5, 2-H), 6.21 (dd, *J*<sub>cis</sub> = 11.8, *J*<sub>3,2'</sub> = 7.4, 3-H).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (170.2) Calcd. C 63.51 H 8.29  
Found C 63.48 H 8.19

Methyl (*E*)- and (*Z*)-3-(3,4-Dihydro-2H-pyran-2-yl)-2-propenoates (**23b**): The <sup>1</sup>H-NMR spectra agreed with the published data<sup>31</sup>.

Methyl (*E*)- and (*Z*)-3-(Tetrahydrofuran-2-yl)-2-propenoates (**23c**): *E*-**23c**: <sup>1</sup>H NMR: δ = 1.70 (m<sub>c</sub>, 3'-H<sub>A</sub>), 1.93 (quint, *J* = 6.8, 4'-H<sub>2</sub>), 2.14 (m<sub>c</sub>, 3'-H<sub>B</sub>), 3.74 (s, OMe), AB signal (δ<sub>A</sub> = 3.84, δ<sub>B</sub> = 3.94, *J*<sub>AB</sub> = 8.2, in addition split by *J*<sub>A,4'</sub> = 6.9, *J*<sub>B,4'</sub> = 6.7, 5'-H<sub>2</sub>), 4.52 (m<sub>c</sub>, 2'-H), 6.03 (dd, *J*<sub>trans</sub> = 15.6, *J*<sub>2,2'</sub> = 1.6, 2-H), 6.93 (dd, *J*<sub>trans</sub> = 15.6, *J*<sub>3,2'</sub> = 4.9, 3-H).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (156.2) Calcd. C 61.52 H 7.74  
Found C 61.43 H 7.90

*Z*-**23c**: <sup>1</sup>H NMR: δ = 1.57 (dq, *J*<sub>gem</sub> = 12.2, *J* = 8.2, 3'-H<sup>1</sup>), 1.94 (m<sub>c</sub>, 4'-H<sub>2</sub>), 2.36 (dq, *J*<sub>gem</sub> = 12.4, *J* = 6.6, 3'-H<sup>2</sup>), 3.72 (s, OMe),

AB signal (δ<sub>A</sub> = 3.80, δ<sub>B</sub> = 3.94, *J*<sub>AB</sub> = 8.4, in addition split by *J*<sub>A,4'</sub> = 6.7, *J*<sub>B,4'</sub> = 6.9, 5'-H<sub>2</sub>), 5.29 (dddd, *J*<sub>2,3'</sub> = *J*<sub>2,3</sub> ≈ 7, *J*<sub>2,2</sub> = 1.6, 2'-H), 5.78 (dd, *J*<sub>cis</sub> = 11.8, *J*<sub>2,2'</sub> = 1.5, 2-H), 6.32 (dd, *J*<sub>cis</sub> = 11.7, *J*<sub>3,2'</sub> = 7.3, 3-H).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (156.2) Calcd. C 61.52 H 7.74  
Found C 61.44 H 7.84

Wittig Rearrangements of **13b–e**, **13g–h**, **15a–b**, **19a–d**, **21a–c** were performed as described for **13a**; additional details are listed in Table 2.

At –70°C *n*BuLi (1.65 mol/l in hexane; 0.62 ml, 1.02 mmol, 2.25 equiv.) was added to **13a** (0.266 g, 0.46 mmol) in THF (3 ml) and HMPA (0.30 ml, 1.82 mmol, 4.0 equiv.). After 3 h the reaction was quenched with satd. aqueous NH<sub>4</sub>Cl (5 ml). The mixture was diluted with H<sub>2</sub>O (2 ml) and extracted with ether (4 × 10 ml). Flash chromatography [petroleum ether/ether (3:1)] led to a 96:4 mixture of **27c/28c** (0.110 g, 81%) along with **32** (0.015 g, 11%) and benzyl alcohol (0.004 g, 8%).

**13b** (0.216 g, 0.41 mmol) gave a ca. 93:7 mixture of diastereomers **27d/28d** (0.081 g, 78%) and benzyl alcohol (0.003 g, 8%), which were not separated. — **13c** (0.142 g, 0.30 mmol) gave a 93:7 mixture of **27e/28e** (0.045 g, 81%). — **13d** (0.142 g, 0.30 mmol) gave a 98:2 mixture of **27f/28f** (0.050 g, 89%). — **13e** (0.129 g, 0.25 mmol) gave a 98:2 mixture of **27g/28g** (0.038 g, 66%). — **13g** (0.159 g, 0.29 mmol) gave a 89:11 mixture of **27i/28i** (0.054 g, 71%). — **13h** (0.171 g, 0.32 mmol) gave a 45:55 mixture of **27j/28j** (0.053 g, 67%) and benzyl alcohol (0.004 g, 11%), which were not separated. — **15a** (0.142 g, 0.27 mmol) gave a 72:28 mixture of **27d/28d** (0.044 g, 70%) and benzyl alcohol (0.003 g, 13%), which were not separated. — **15b** (0.054 g, 0.11 mmol) gave a 64:36 mixture of **27h/28h** (0.016 g, 70%). — **19a** (0.179 g, 0.40 mmol) gave a 89:11 mixture of **27k/28k** (0.043 g, 68%). — **19b** (0.176 g, 0.40 mmol) gave a 95:5 mixture of **25l/26l** (0.049 g, 80%). — **19c** (0.161 g, 0.37 mmol) gave a 99:1 mixture of **27m/28m** (0.031 g, 58%). — **19d** (0.747 g, 1.64 mmol) gave a 99:1 mixture of **27m/28m** (0.223 g, 79%). — **21a** (0.174 g, 0.39 mmol) gave a 71:29 mixture of **27k/28k** (0.045 g, 74%). — **21b** (0.128 g, 0.29 mmol) gave a 81:19 mixture of **27l/28l** (0.032 g, 68%). — **21c** (0.084 g, 0.20 mmol) gave a 82:18 mixture of **27m/28m** (0.011 g, 40%).

Wittig Rearrangements of Dianions: At –70°C **14b** (0.167 g, 0.39 mmol) in THF (2 ml) was added dropwise to a solution of *n*BuLi (1.65 mol/l in hexane; 0.61 ml, 1.00 mmol, 2.5 equiv.) in THF (3 ml). After 30 h at –70°C the reaction was quenched with satd. aqueous NH<sub>4</sub>Cl (5 ml), the mixture diluted with H<sub>2</sub>O (2 ml) and extracted with ether (4 × 15 ml). Purification by flash chromatography [petroleum ether/ether (1:3)] yielded a 42:58 mixture of the diols **27a/28a** (0.007 g, 12%) along with **53a** (0.011 g, 20%) and **54a** (0.021 g, 36%). — At 0°C **14b** (0.227 g, 0.62 mmol) in THF (2 ml) was added dropwise to a suspension of KH (0.075 g, 1.87 mmol, 3.0 equiv.) in THF (1 ml). After 3 h at room temp. dried (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)CO<sub>2</sub> was bubbled through the mixture for 1 h. Then, at –70°C, *n*BuLi (1.65 mol/l in hexane; 0.75 ml, 1.24 mmol, 2.0 equiv.) was added, followed by HMPA (0.20 ml, 0.21 g, 1.15 mmol, 1.8 equiv.) 24 h later. After another hour the reaction was quenched with satd. aqueous NH<sub>4</sub>Cl (5 ml), the solution diluted with H<sub>2</sub>O (2 ml) and extracted with ether (4 × 10 ml). Flash chromatography [petroleum ether/ether (1:3)] yielded the diols **27a/28a** in a 28:72 ratio (0.013 g, 15%) along with **55a** (0.012 g, 13%) and **53a** (0.023 g, 28%). — At –70°C **13f** (0.094 g, 0.18 mmol) in THF (1.5 ml) was added slowly to a suspension of KH (0.023 g, 0.58 mmol, 3.2 equiv.) in THF (1 ml). The mixture was warmed up to room temp. for 1 h, recooled to –70°C, and treated with *n*BuLi (1.65 mol/l in hexane; 0.22 ml, 0.36 mmol, 2.0 equiv.). After 6 h the dry ice bath was re-

moved for 5 min. The reaction was quenched with satd. aqueous  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (5 ml), the solution diluted with  $\text{H}_2\text{O}$  (2 ml) and extracted with ether (4 × 12 ml). The product was purified by flash chromatography [petroleum ether/ether (1:1)] giving **27b/28b** as a 33:67 mixture (0.011 g, 25%) along with **54b** (0.010 g, 24%).

(2*S*\*,3*S*\*)- and (2*R*\*,3*S*\*)-4-Methyl-2-vinyl-1,3-pentandiol (**27a/28a**): **27a**:  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 0.84$  and  $0.94$  [2 d,  $J_{\text{vic}} = 6.7$  and  $6.6$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 1.64 (dsept,  $J_{4,3} = 8.2$ ,  $J_{\text{vic}} = 6.7$ , 4-H), 2.01 (m<sub>c</sub>, 2 OH), 2.40 (dddd,  $J_{2,1'} = 8.9$ ,  $J_{2,1\text{B}} = J_{2,1\text{A}} = 5.7$ ,  $J_{2,3} = 3.3$ , 2-H), 3.37 (ddd,  $J_{3,4} = 8$ ,  $J_{3,2} = J_{3,\text{OH}} = 4$ , 3-H), 3.42 (dd,  $J_{3,4} = 8.2$ ,  $J_{3,2} = 3.3$ , 3-H), 3.73 (m<sub>c</sub>, 1-H<sub>2</sub>), 5.13 (ddd,  $J_{\text{trans}} = 17.3$ ,  $J_{\text{gem}} = 1.9$ ,  $J_{2,2} = 0.8$ , Z-2'-H), 5.23 (dd,  $J_{\text{cis}} = 10.5$ ,  $J_{\text{gem}} = 1.9$ , E-2'-H), 5.84 (ddd,  $J_{\text{trans}} = 17.3$ ,  $J_{\text{cis}} = 10.5$ ,  $J_{1,2} = 9.1$ , 1'-H).

**28a**:  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 0.88$  and  $0.97$  [2 d, both  $J$  values 6.8,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 1.81 (septd,  $J_{\text{vic}} = 6.8$ ,  $J_{4,3} = 3.4$ , 4-H), 2.45 (m<sub>c</sub>, 2-H), 3.54 (dd,  $J_{3,2} = 8.6$ ,  $J_{3,4} = 3.3$ , 3-H), AB signal ( $\delta_{\text{A}} = 3.73$ ,  $\delta_{\text{B}} = 3.82$ ,  $J_{\text{AB}} = 10.6$ , in addition split by  $J_{\text{A},2} = 4.8$ ,  $J_{\text{B},2} = 6.8$ , 1-H<sub>2</sub>), 5.16 (dd,  $J_{\text{cis}} = 10.3$ ,  $J_{\text{gem}} = 1.9$ , E-2'-H), 5.18 (ddd,  $J_{\text{trans}} = 17.3$ ,  $J_{\text{gem}} \approx 2.0$ ,  $J_{2,2} \approx 1$ , Z-2'-H), 5.63 (ddd,  $J_{\text{trans}} = 17.3$ ,  $J_{\text{cis}} = 10.3$ ,  $J_{1,2} = 9.0$ , 1'-H).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$  (144.2) Calcd. C 66.63 H 11.18  
Found C 66.02 H 10.75

(2*S*\*,3*S*\*)- and (2*R*\*,3*S*\*)-3-(Isopropylcarbamoyloxy)-4-methyl-2-vinyl-1-pentanol (**27b/28b**): **27b**:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, 373 K,  $\text{C}_6\text{D}_4\text{HNO}_2$  as internal standard in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$ ):  $\delta = 0.96$  and  $0.98$ , [2 d, both  $J$  values 6.8,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 1.21 [d,  $J = 6.5$ ,  $\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.95 (septd,  $J_{\text{vic}} = 6.8$ ,  $J_{4,3} = 3.2$ , 4-H), 2.45 (ddt,  $J_{2,3} = J_{2,1'} \approx 9$ ,  $J_{2,1} \approx 4$ , 2-H), 2.84 (m<sub>c</sub>, OH), 3.56–3.80 (m, 1-H<sub>2</sub>), 3.89 [dsept,  $J' = J'' = 6.8$ ,  $\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 4.90 (dd,  $J_{3,2} = 9.5$ ,  $J_{3,4} = 3.3$ , 3-H), 5.01 (m<sub>c</sub>, NH), 5.16 (dd,  $J_{\text{cis}} = 10.4$ ,  $J_{\text{gem}} = 1.9$ , E-2'-H), 5.24 (ddd,  $J_{\text{trans}} = 17.3$ ,  $J_{\text{gem}} = 1.8$ ,  $J_{2,2} \approx 1$ , Z-2'-H), 5.93 (ddd,  $J_{\text{trans}} = 17.3$ ,  $J_{\text{cis}} = 10.3$ ,  $J_{1,2} = 9.1$ , 1'-H).

**27b** (superimposed in part by **28b**):  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 0.93$  and  $0.97$  [2 d,  $J_{\text{vic}} = 6.8$  and  $6.6$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 2.65 (dddd,  $J_{2,1'} = J'' = 8.7$ ,  $J''' = 6.0$ ,  $J_{2,3} = 2.8$ , 2-H), 3.24 (m<sub>c</sub>, NH), 4.83 (dd,  $J_{3,4} = 8.7$ ,  $J_{3,2} = 2.6$ , 3-H), 5.81 (ddd,  $J_{\text{trans}} = 17.3$ ,  $J_{\text{cis}} = 10.5$ ,  $J_{1,2} = 9.0$ , 1'-H).

(2*S*\*,3*S*\*)- and (2*R*\*,3*S*\*)-3-(Benzoyloxy)-5-phenyl-2-vinyl-1-pentanol (**27c/28c**): **27c**:  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = \text{AB signal}$  ( $\delta_{\text{A}} = 1.82$ ,  $\delta_{\text{B}} = 1.96$ ,  $J_{\text{AB}} = 13.7$ , in addition split by  $J_{\text{A},5} = 10.0$ ,  $J_{\text{A},3} = J_{\text{A},5} \approx 5.9$ ,  $J_{\text{B},5} = 9.7$ ,  $J_{\text{B},3} = 7.4$ ,  $J_{4\text{B},5} = 6.0$ , 4-H<sub>2</sub>), 2.05 (dd,  $J_{\text{OH},1\text{B}} = 6.6$ ,  $J_{\text{OH},1\text{A}} = 5.3$ , OH), 2.49–2.76 (m, 5-H<sub>2</sub>, 2-H), 3.58 (ddd,  $J_{3,4\text{B}} = 7.3$ ,  $J_{3,4\text{A}} = 5.8$ ,  $J_{3,2} = 3.3$ , 3-H), AB signal ( $\delta_{\text{A}} = 3.65$ ,  $\delta_{\text{B}} = 3.77$ ,  $J_{\text{AB}} = 10.9$ , in addition split by  $J_{\text{A},2} = 6.4$ ,  $J_{\text{A},\text{OH}} = 5.1$ ,  $J_{\text{B},2} = J_{\text{B},\text{OH}} \approx 6.8$ , 1-H<sub>2</sub>), AB signal ( $\delta_{\text{A}} = 4.55$ ,  $\delta_{\text{B}} = 4.56$ ,  $J_{\text{AB}} = 11.8$ ,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 5.15 (ddd,  $J_{\text{trans}} = 17.3$ ,  $J_{\text{gem}} = 1.8$ ,  $J_{2,2} \approx 1.0$ , Z-2'-H), 5.22 (dd,  $J_{\text{cis}} = 11.3$ ,  $J_{\text{gem}} = 1.8$ , E-2'-H), 5.78 (ddd,  $J_{\text{trans}} = 17.2$ ,  $J_{\text{cis}} = 11.4$ ,  $J_{1,2} = 8.7$ , 1'-H), 7.15–7.38 (m, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**28c** was not detectable in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (296.4) Calcd. C 81.04 H 8.16  
Found C 80.86 H 8.06

(2*S*\*,3*S*\*)- and (2*R*\*,3*S*\*)-3-(Benzoyloxy)-4-methyl-2-vinyl-1-pentanol (**27d/28d**): **27d**:  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 0.91$  and  $1.03$  [2 d, both  $J$  values 6.7,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 1.59 (dd,  $J_{\text{OH},1\text{B}} = 7.9$ ,  $J_{\text{OH},1\text{A}} = 3.9$ , OH), 1.89 (dsept,  $J_{4,3} = 7.7$ ,  $J_{\text{vic}} = 6.7$ , 4-H), 2.55 (dddd,  $J_{2,1'} = 9.4$ ,  $J_{2,1\text{B}} = J_{2,1\text{A}} \approx 7$ ,  $J_{2,3} = 2.7$ , 2-H), 3.24 (dd,  $J_{3,4} = 7.8$ ,  $J_{3,2} = 2.9$ , 3-H), AB signal ( $\delta_{\text{A}} = 3.62$ ,  $\delta_{\text{B}} = 3.67$ ,  $J_{\text{AB}} = 10.4$ , in addition split by  $J_{\text{A},2} = 7.4$ ,  $J_{\text{A},\text{OH}} = 3.8$ ,  $J_{\text{B},\text{OH}} = 7.8$ ,  $J_{\text{B},2} = 6.6$ , 1-H<sub>2</sub>), AB signal ( $\delta_{\text{A}} = 4.54$ ,  $\delta_{\text{B}} = 4.63$ ,  $J_{\text{AB}} = 11.2$ ,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 5.16 (ddd,  $J_{\text{trans}} = 17.1$ ,  $J_{\text{gem}} = 2.2$ ,  $J_{2,2} = 0.6$ , Z-2'-H), 5.21 (dd,  $J_{\text{cis}} = 10.1$ ,  $J_{\text{gem}} = 2.1$ , E-2'-H), 5.90 (ddd,  $J_{\text{trans}} = 17.2$ ,  $J_{\text{cis}} = 10.4$ ,  $J_{1,2} = 9.3$ , 1'-H), 7.26–7.36 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**28d** (in part superimposed by **27d**):  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 0.97$  and  $1.01$  [2 d, both  $J$  values 6.7,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 3.34 (dd,  $J_{3,2} = 7.6$ ,  $J_{3,4} = 4.3$ , 3-H), 3.80 (ddd,  $J_{\text{gem}} = 10.2$ ,  $J'' = 6.4$ ,  $J''' = 6.0$ , 1-H<sub>2</sub>), AB signal ( $\delta_{\text{A}} = 4.58$ ,  $\delta_{\text{B}} = 4.64$ ,  $J_{\text{AB}} = 11.0$ ,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 5.76 (ddd,  $J_{\text{trans}} = 17.0$ ,  $J_{\text{cis}} = 10.2$ ,  $J_{1,2} = 9.0$ , 1'-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (234.3) Calcd. C 76.88 H 9.46  
Found C 77.27 H 9.64

Debenzylation of **27d/28d**: A 9:1 mixture of **27d/28d** (0.053 g, 0.22 mmol) in THF (0.75 ml) and liquid  $\text{NH}_3$  was treated with small pieces of sodium until the blue color persisted. After 1 h solid  $\text{NH}_4\text{Cl}$  was added and the acetone/dry ice condenser was removed. After evaporation of  $\text{NH}_3$  satd. aqueous  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (10 ml) was added. Extraction with ether (4 × 20 ml) and chromatography [petroleum ether/ether (1:5)] yielded a 9:1 mixture of **27a/28a** (0.021 g, 66%).

(2*S*\*,3*S*\*)- and (2*R*\*,3*S*\*)-4-Methyl-3-propoxy-2-vinyl-1-pentanol (**27e/28e**): **27e**:  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 0.86$  and  $0.97$  [2 d, both  $J$  values 6.8,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 0.92 (t,  $J = 7.4$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.51–1.90 (m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 4-H, OH) [1.58\* (tq, both  $J = 7.0$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.79\* (dsept,  $J_{4,3} = 7.9$ ,  $J_{\text{vic}} = 6.8$ , 4-H)], 2.49 (m<sub>c</sub>, 2-H), 3.00 (dd,  $J_{3,4} = 8.0$ ,  $J_{3,2} = 2.9$ , 3-H), 3.35–3.80 (m, 1-H<sub>2</sub>,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 5.15 (dd,  $J_{\text{trans}} = 17.6$ ,  $J_{\text{gem}} = 2.1$ , Z-2'-H), 5.15 (dd,  $J_{\text{cis}} = 11.1$ ,  $J_{\text{gem}} = 2.0$ , E-2'-H), 5.87 (ddd,  $J_{\text{trans}} = 17.3$ ,  $J_{\text{cis}} = 10.3$ ,  $J_{1,2} = 9.3$ , 1'-H); \* signal evaluated after exchanging the OH proton with  $\text{D}_2\text{O}$ .

**28e** (superimposed in part by **27e**):  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 3.12$  (dd,  $J_{3,2} = 8.8$ ,  $J_{3,4} = 4.5$ , 3-H), 5.73 (ddd,  $J_{\text{trans}} = 17.2$ ,  $J_{\text{cis}} = 10.0$ ,  $J_{1,2} = 8.8$ , 1'-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (186.3) Calcd. C 70.92 H 11.90  
Found C 70.62 H 11.70

(2*S*\*,3*S*\*)- and (2*R*\*,3*S*\*)-3-(Methoxymethoxy)-4-methyl-2-vinyl-1-pentanol (**27f/28f**): **27f**:  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 0.87$  and  $0.97$  [2 d, both  $J$  values 6.7,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 1.80 (dsept,  $J_{4,3} = 8.8$ ,  $J_{\text{vic}} = 6.9$ , 4-H), 2.56 (dddd,  $J_{2,1\text{B}} = J_{2,1'} \approx 9.2$ ,  $J_{2,1\text{A}} = 6.6$ ,  $J_{2,3} = 2.6$ , 2-H), 3.01 (t,  $J_{\text{OH},1} = 6.5$ , OH), 3.35 (dd,  $J_{3,4} = 8.8$ ,  $J_{3,2} = 2.7$ , 3-H), 3.47 (s, OMe), superimposed by 3.50 (m<sub>c</sub>, 1-H<sub>A</sub>), 3.65 (ddd,  $J_{\text{gem}} = 11.3$ ,  $J_{1\text{-H}_2,2} = 9.2$ ,  $J_{1\text{-H}_2,\text{OH}} = 6.4$ , 1-H<sub>B</sub>), AB signal ( $\delta_{\text{A}} = 4.69$ ,  $\delta_{\text{B}} = 4.70$ ,  $J_{\text{AB}} = 6.9$ ,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 5.13 (dd,  $J_{\text{trans}} = 17.2$ ,  $J_{\text{gem}} = 2.0$ , Z-2'-H), 5.17 (dd,  $J_{\text{cis}} = 10.5$ ,  $J_{\text{gem}} = 2.0$ , E-2'-H), 5.74 (ddd,  $J_{\text{trans}} = 17.2$ ,  $J_{\text{cis}} = 10.5$ ,  $J_{1,2} = 9.4$ , 1'-H).

**28f** was not detected in the  $^1\text{H}$ -NMR spectrum.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (187.3) Calcd. C 63.80 H 10.71  
Found C 63.69 H 10.80

(2*S*\*,3*S*\*)- and (2*R*\*,3*S*\*)-3-[(2-Methoxyethoxy)methoxy]-4-methyl-2-vinyl-1-pentanol (**27g/28g**): **27g**:  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 0.87$  and  $0.96$  [2 d, both  $J$  values 6.7,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 1.82 (dsept,  $J_{4,3} = 8.7$ ,  $J_{\text{vic}} = 6.9$ , 4-H), 2.56 (dddd,  $J_{2,1\text{-H}'} = J_{2,1'} = 9.3$ ,  $J_{2,1\text{-H}_2} = 6.3$ ,  $J_{2,3} = 2.6$ , 2-H), 3.13 (t,  $J_{\text{OH},1} = 6.8$ , OH), 3.40 (s, OMe), superimposed by 3.38–3.92 (m, 1-H<sub>2</sub>, 3-H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), AB signal ( $\delta_{\text{A}} = 4.76$ ,  $\delta_{\text{B}} = 4.82$ ,  $J_{\text{AB}} = 6.8$ ,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 5.12 (ddd,  $J_{\text{trans}} = 17.0$ ,  $J_{\text{gem}} = 2.1$ ,  $J_{2,2} = 0.6$ , Z-2'-H), 5.15 (dd,  $J_{\text{cis}} = 10.6$ ,  $J_{\text{gem}} = 2.0$ , E-2'-H), 5.73 (ddd,  $J_{\text{trans}} = 17.0$ ,  $J_{\text{cis}} = 10.7$ ,  $J_{1,2} = 9.3$ , 1'-H).

**28g** was not detected in the  $^1\text{H}$ -NMR spectrum.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4$  (232.3) Calcd. C 62.04 H 10.41  
Found C 62.04 H 10.72

(2*S*\*,1'*R*')- and (2*R*\*,1'*R*')-2-[(Methoxymethoxy)phenylmethyl]-3-buten-1-ol (**27h/28h**): **27h**:  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 1.68$  (br. s, OH), 2.56–2.76 (m, 2-H), 3.39 (s, OMe), 3.42–3.72 (m, 1-H<sub>2</sub>), AB signal ( $\delta_{\text{A}} = 4.52$ ,  $\delta_{\text{B}} = 4.55$ ,  $J_{\text{AB}} = 6.7$ ,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 4.79 (d,  $J_{1,2} = 5.8$ , 1'-H), 5.08 (d,  $J_{\text{trans}} = 17.3$ , Z-4-H), 5.18 (dd,  $J_{\text{cis}} = 10.6$ ,  $J_{\text{gem}} = 1.8$ , E-4-H), 5.78 (ddd,  $J_{\text{trans}} = 17.3$ ,  $J_{\text{cis}} = 10.4$ ,  $J_{3,2} = 8.8$ , 3-H), 7.23–7.38 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**28h** (superimposed in part by **27h**):  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 2.03$  (br. t,  $J_{\text{OH},1} \approx 6$ , OH), 3.40 (s, OMe), 3.72–3.92 (m, 1-H<sub>2</sub>), 4.50 (s,

OCH<sub>2</sub>O), 4.66 (d,  $J_{1,2} = 8.5$ , 1'-H), 4.96 (ddd,  $J_{trans} = 17.2$ ,  $J_{gem} = 1.6$ ,  $J_{4,2} = 0.8$ , Z-4-H), 5.02 (dd,  $J_{cis} = 10.2$ ,  $J_{gem} \approx 1.5$ , E-4-H), 5.58 (ddd,  $J_{trans} = 17.2$ ,  $J_{cis} = 10.4$ ,  $J_{3,2} = 8.6$ , 3-H). — No satisfactory combustion analysis of **27h/28h** could be obtained.

(2*S*\*,1'*R*'\*)- and (2*R*\*,1'*R*'\*)-2-[(Benzyloxy)phenylmethyl]-3-buten-1-ol (**27i/28i**): **27i**: <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 1.89$  (dd,  $J_{OH,1B} = 6.9$ ,  $J_{OH,1A} = 5.1$ , OH), 2.63 (m<sub>c</sub>, 2-H), AB signal ( $\delta_A = 3.58$ ,  $\delta_B = 3.64$ ,  $J_{AB} = 10.9$ , in addition split by  $J_{A,2} = 6.2$ ,  $J_{A,OH} = 5.0$ ,  $J_{B,2} = J_{B,OH} = 6.6$ , 1-H<sub>2</sub>), AB signal ( $\delta_A = 4.24$ ,  $\delta_B = 4.53$ ,  $J_{AB} = 11.8$ , OCH<sub>2</sub>Ph), superimposed by 4.53 (d,  $J_{1,2} = 5.4$ , 1'-H), 5.04 (ddd,  $J_{trans} = 17.3$ ,  $J_{gem} = 1.8$ ,  $J_{4,2} = 0.7$ , Z-4-H), 5.16 (dd,  $J_{cis} = 10.2$ ,  $J_{gem} = 1.8$ , E-4-H), 5.78 (ddd,  $J_{trans} = 17.3$ ,  $J_{cis} = 10.3$ ,  $J_{3,2} = 8.8$ , 3-H), 7.26–7.40 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**28i**: <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 2.84$  (dd,  $J_{OH,1A} \approx 7$ ,  $J_{OH,1B} = 5$ , OH), 3.79 (m<sub>c</sub>, 1-H<sub>2</sub>), AB signal ( $\delta_A = 4.23$ ,  $\delta_B = 4.46$ ,  $J_{AB} = 11.7$ , OCH<sub>2</sub>Ph), 4.42 (d,  $J_{1,2} = 8.4$ , 1'-H), 4.91 (br. d,  $J_{trans} \approx 17$ , Z-4-H), 4.98 (dd,  $J_{cis} \approx 10$ ,  $J_{gem} \approx 2$ , E-4-H), 5.52 (ddd,  $J_{trans} = 17.3$ ,  $J_{cis} = 10.4$ ,  $J_{3,2} = 8.5$ , 3-H).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (268.4) Calcd. C 80.56 H 7.51  
Found C 80.47 H 7.51

(2*S*\*,3*R*'\*)- and (2*R*\*,3*R*'\*)-3-(Benzyloxy)-4,4-dimethyl-2-vinyl-1-pentanol (**27j/28j**) were separated by flash chromatography with pure CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as eluent. — **27j**: <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 0.981$  [s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 2.63 (dd,  $J' = 7.3$ ,  $J'' = 5.6$ , OH), superimposed by 2.65 (m<sub>c</sub>, 2-H), 3.26 (d,  $J_{3,2} = 5.4$ , 3-H), AB signal ( $\delta_A = 3.57$ ,  $\delta_B = 3.81$ ,  $J_{AB} = 11.3$ , in addition split by  $J'_A = 7.0$ ,  $J''_A = 5.8$ ,  $J'_B = 7.2$ ,  $J''_B = 5.9$ , 1-H<sub>2</sub>), AB signal ( $\delta_A = 4.62$ ,  $\delta_B = 4.70$ ,  $J_{AB} = 10.8$ , OCH<sub>2</sub>Ph), 5.11 (d,  $J_{cis} = 10.7$ , E-2'-H), 5.12 (d,  $J_{trans} = 17.5$ , Z-2'-H), 5.82 (ddd,  $J_{trans} = 17.0$ ,  $J_{cis} = 10.2$ ,  $J_{1,2} = 9.0$ , 1'-H), 7.26–7.40 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**28j**: <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 0.976$  [s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 2.62 (m<sub>c</sub>, 2-H), 3.20 (d,  $J_{3,2} = 1.4$ , 3-H), 3.46–3.80 (m, 1-H<sub>2</sub>), AB signal ( $\delta_A = 4.60$ ,  $\delta_B = 4.65$ ,  $J_{AB} = 10.4$ , OCH<sub>2</sub>Ph), 5.11 (dd,  $J_{trans} = 17.5$ ,  $J_{gem} = 2.1$ , Z-2'-H), 5.17 (dd,  $J_{cis} = 10.3$ ,  $J_{gem} = 2.1$ , E-2'-H), 6.03 (ddd,  $J_{trans} = 17.3$ ,  $J_{cis} \approx 10.3$ ,  $J_{1,2} \approx 9.1$ , 1'-H), 7.26–7.40 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (248.4) Calcd. C 77.38 H 9.74  
Found C 77.30 H 9.92

(2*S*\*,2'*S*'\*)- and (2*R*\*,2'*S*'\*)-2-(Tetrahydropyran-2-yl)-3-buten-1-ol (**27k/28k**): **27k**: <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 1.42$ –1.90 (m, 3'-H<sub>2</sub>, 4'-H<sub>2</sub>, 5'-H<sub>2</sub>), 2.33 (m<sub>c</sub>, 2-H), 2.49 (dd,  $J' = 7.0$ ,  $J'' = 4.6$ , OH), 3.32–4.06 (m, 1-H<sub>2</sub>, 2'-H, 6'-H<sub>2</sub>), 5.14 (ddd,  $J_{trans} = 17.3$ ,  $J_{gem} = 1.9$ ,  $J_{4,2} = 1.0$ , Z-4-H), 5.20 (dd,  $J_{cis} = 10.3$ ,  $J_{gem} = 1.8$ , E-4-H), 5.85 (ddd,  $J_{trans} = 17.3$ ,  $J_{cis} = 10.4$ ,  $J_{3,2} = 8.9$ , 3-H).

**28k** (superimposed in part by **27k**): <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 3.11$  (dd,  $J' = 7.6$ ,  $J'' = 4.3$ , OH), 5.58 (ddd,  $J_{trans} = 17.2$ ,  $J_{cis} = 10.4$ ,  $J_{3,2} = 8.9$ , 3-H).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (156.2) Calcd. C 69.19 H 10.32  
Found C 68.98 H 10.28

(2*S*\*,2'*S*'\*)- and (2*R*\*,2'*S*'\*)-2-(3,4-Dihydro-2H-pyran-2-yl)-3-buten-1-ol (**27l/28l**): **27l**: <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 1.72$  (m<sub>c</sub>, 3'-H<sub>2</sub>), 1.87 (dd,  $J_{OH,1B} = 7.3$ ,  $J_{OH,1A} = 4.6$ , OH), 1.90–2.22 (m, 4'-H<sub>2</sub>), 2.42 (dddd,  $J_{2,3} = 9.3$ ,  $J_{2,1A} = J_{2,1B} = 6.2$ ,  $J_{2,2'} = 3.5$ , 2-H), AB signal ( $\delta_A = 3.70$ ,  $\delta_B = 3.79$ ,  $J_{AB} = 10.7$ , in addition split by  $J_{A,2} = 6.6$ ,  $J_{A,OH} = 4.2$ ,  $J_{B,2} = J_{B,OH} = 6.8$ , 1-H<sub>2</sub>), 3.97 (ddd,  $J_{2,3-H^1} = 9.4$ ,  $J_{2,2} = J_{2,3-H^2} = 3.6$ , 2'-H), 4.69 (m<sub>c</sub>, 5'-H), 5.19 (ddd,  $J_{trans} = 17.3$ ,  $J_{gem} = 1.8$ ,  $J_{4,2} \approx 0.6$ , Z-4-H), 5.24 (dd,  $J_{cis} = 10.3$ ,  $J_{gem} = 1.8$ , E-4-H), 5.85 (ddd,  $J_{trans} = 17.2$ ,  $J_{cis} = 10.3$ ,  $J_{3,2} = 9.2$ , 3-H), 6.36 (br. d,  $J_{6,5'} = 6.2$ , 6'-H).

**28l** (superimposed in part by **27l**): <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 5.66$  (m<sub>c</sub>, 3-H). — MS:  $m/z = 154.1007$  (M<sup>+</sup>) (calculated for C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 154.0994).

(2*S*\*,2'*S*'\*)- and (2*R*\*,2'*S*'\*)-2-(Tetrahydrofuran-2-yl)-3-buten-1-ol (**27m/28m**): **27m**: <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 1.68$  (m<sub>c</sub>, 3'-H<sup>1</sup>), 1.82–1.99 (m, 3'-H<sup>2</sup>, 4'-H<sub>2</sub>), 2.30 (dd,  $J' = 7.2$ ,  $J'' = 4.0$ , OH), 2.44 (m<sub>c</sub>, 2-H),

3.63–4.02 (m, 1-H<sub>2</sub>, 2'-H, 5'-H<sub>2</sub>), 5.19 (ddd,  $J_{trans} = 17.2$ ,  $J_{gem} = 1.8$ ,  $J_{4,2} = 0.7$ , Z-4-H), 5.24 (dd,  $J_{cis} = 10.2$ ,  $J_{gem} = 1.8$ , E-4-H), 5.78 (ddd,  $J_{trans} = 17.2$ ,  $J_{cis} = 10.4$ ,  $J_{3,2} = 9.0$ , 3-H).

**28m** (superimposed in part by **27m**): <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 5.14$  (dd,  $J_{cis} \approx 10$ ,  $J_{gem} = 2.0$ , E-4-H), 5.16 (ddd,  $J_{trans} = 17.4$ ,  $J_{gem} = 1.8$ ,  $J_{4,2} = 0.8$ , Z-4-H), 5.57 (ddd,  $J_{trans} = 17.4$ ,  $J_{cis} = 10.4$ ,  $J_{3,2} = 8.6$ , 3-H).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (142.2) Calcd. C 67.57 H 9.92  
Found C 67.42 H 9.99

3-(Hydroxymethyl)-4-methyl-5-phenyl-2-(2-phenylethyl)furan (**32**): Treatment of **27c/28c** (0.206 g, 0.69 mmol, 96:4 mixture) in THF (3 ml) and HMPA (0.48 ml, 2.77 mmol, 4.0 equiv.) with *n*BuLi (1.40 mol/l; 1.49 ml, 2.08 mmol, 3.0 equiv.) at –70 °C for 4 h and workup led to the same compound **32** (0.069 g, 34%) as obtained from the Wittig rearrangement of **13a**. — <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 0.62$  (d,  $J = 7.1$ , 4-CH<sub>3</sub>), 1.43 (br. s, OH), 1.77 (ddt, all  $J$  values ca. 6, 3-H), 2.00–2.15 (m, PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.35 (qdd,  $J_{4,4-Me} = J_{4,5} = 7.0$ ,  $J_{4,3} = 5.3$ , 4-H), AB signal ( $\delta_A = 2.81$ ,  $\delta_B = 2.96$ ,  $J_{AB} = 13.8$ , in addition split by  $J'_A = 9.2$ ,  $J''_A = 6.8$ ,  $J'_B = 9.5$ ,  $J''_B = 6.2$ , PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.68–3.82 (m, 3-CH<sub>2</sub>OH, 2-H), 4.99 (d,  $J_{5,4} = 6.9$ , 5-H), 7.17–7.36 (m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (296.4) Calcd. C 81.04 H 8.10  
Found C 80.16 H 8.48

(*Z*)-6-Methoxy-2-methyl-4-hexen-3-ol (**53a**): <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 0.88$  and 0.96 [2 d, both  $J$  values 6.7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH], 1.72 (dsept,  $J_{2,3} = J_{vic} = 6.7$ , 2-H), 1.93 (br. d,  $J_{OH,3} = 3.6$ , OH), 3.36 (s, OMe), AB signal ( $\delta_A = 3.95$ ,  $\delta_B = 4.08$ ,  $J_{AB} = 12.2$ , in addition split by  $J_{A,5} = 6.4$ ,  $J_{A,4} = 1.0$ ,  $J_{B,5} \approx 5.5$ ,  $J_{B,4} = 1.0$ , 6-H<sub>2</sub>), superimposed by 4.10–4.14 (m, 3-H), 5.57–5.77 (m, 4-, 5-H).

(*Z*)-6-Methyl-3-hepten-1,5-diol (**54a**): <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 0.87$  and 0.97 [2 d, both  $J$  values 6.8, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH], 1.70 (dsept,  $J_{4,3} = J_{vic} = 6.8$ , 6-H), 2.22 (dtd,  $J_{gem} = 14.2$ ,  $J_{2-H^1,1} = J_{2-H^1,3} = 4.6$ , 2-H<sup>1</sup>), 2.56 (dddd,  $J_{gem} = 14.4$ ,  $J_{2-H^2,1A} = J_{2-H^2,3} = 9.0$ ,  $J_{2-H^2,1B} = 5.2$ , 2-H<sup>2</sup>), superimposed by 2.38–2.68 (m, 2 × OH), AB signal ( $\delta_A = 3.56$ ,  $\delta_B = 3.73$ ,  $J_{AB} = 10.0$ , in addition split by  $J_{A,2-H^2} = 9.8$ ,  $J_{A,2-H^1} = 4.3$ ,  $J_{B,2} = 5.1$ , 1-H<sub>2</sub>), 4.08 (dd,  $J_{5,4} = J_{5,6} = 7.4$ , 5-H), AB signal ( $\delta_A = 5.57$ ,  $\delta_B = 5.62$ ,  $J_{cis} = 10.8$ , in addition split by  $J_{A,2-H^2} = 8.4$ ,  $J_{A,2-H^1} = 5.5$ ,  $J_{B,5} = 7.0$ , H<sub>A</sub> = 3-H, H<sub>B</sub> = 4-H).

(*Z*)-5-(Isopropylcarbamyloxy)-6-methyl-3-hepten-1-ol (**54b**): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 373 K, C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>HNO<sub>2</sub> as internal standard in C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>):  $\delta = 0.83$  and 0.88 [2 d, both  $J$  values 6.8, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH], 1.06 and 1.08 [2 d, both  $J$  values 6.5, NHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.65–1.84 (m, 6-H), 2.15 (m<sub>c</sub>, 2-H<sup>1</sup>), 2.65 (dddd,  $J_{gem} = 14.8$ ,  $J_{2-H^2,3} = J_{2-H^2,1-H^1} = 10.0$ ,  $J_{2-H^2,1-H^2} = 4.7$ , 2-H<sup>2</sup>), 2.84 (br. s, OH\*), 3.46–3.78 [m, 1-H<sub>2</sub>, NHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4.46 (m<sub>c</sub>, NH\*), 5.00 (m<sub>c</sub>, 5-H), 5.36 (br. dd,  $J_{cis} = J_{4,5} = 10.3$ , 4-H), 5.57 (ddd,  $J_{cis} = J_{3,2-H^2} = 10.6$ ,  $J_{3,2-H^1} = 5.3$ , 3-H); \* assignments interchangeable.

(*Z*)-5-Methyl-3-hexen-1,4-diol (**55a**): <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 0.87$  and 0.97 [2 d, both  $J$  values 6.7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH], 1.71 (dsept,  $J_{5,4} = J_{vic} = 6.8$ , 6-H), 2.56–2.83 (m, 2 OH), 4.04–4.17 (m, 4-H, 1-H<sup>1</sup>), 4.32 (ddd,  $J_{gem} = 12.9$ ,  $J_{1-H^2,2} = 7.7$ ,  $J_{1-H^2,3} = 1.3$ , 1-H<sup>2</sup>), 5.57 (ddt,  $J_{cis} = 10.3$ ,  $J_{3,4} = 8.5$ ,  $J_{3,1} = 1.1$ , 3-H), 5.77 (dddd,  $J_{cis} = 10.3$ ,  $J_{2,1-H^2} = 7.6$ ,  $J_{2,1-H^1} = 5.7$ ,  $J_{2,4} = 1.3$ , 2-H).

#### CAS Registry Numbers

**10**: 122592-50-1 / **11a**: 122592-51-2 / **11b**: 122592-52-3 / **11c**: 122592-53-4 / **11d**: 122592-54-5 / **12a**: 122592-55-6 / **12b**: 122592-56-7 / **13a**: 122592-29-4 / **13b**: 122592-30-7 / **13c**: 122592-31-8 / **13d**: 122592-32-9 / **13e**: 122592-33-0 / **13f**: 122592-34-1 / **13g**: 122592-35-2 / **13h**: 122592-36-3 / **14a**: 122592-57-8 / **14b**: 122592-58-9 / **14c**: 122592-59-0 / **14d**: 122592-60-3 / **15a**: 122592-37-4 / **15b**: 122592-38-5 / **16**: 3540-36-1 / **17a**: 100-72-1 / **17b**: 3749-36-8 / **17c**: 97-99-4 / **19a**: 122592-39-6 / **19b**: 122592-40-9 / **19c**: 122592-

41-0 / **19d**: 122592-42-1 / **21a**: 122592-43-2 / **21b**: 122592-44-3 / **21c**: 122592-45-4 / **21d**: 112422-94-3 / **22a**: 122592-46-5 / (**Z**)-**23a**: 122592-48-7 / (**E**)-**23a**: 122592-94-3 / (**Z**)-**23b**: 27241-18-5 / (**E**)-**23b**: 27241-17-4 / (**Z**)-**23c**: 122592-49-8 / (**E**)-**23c**: 122592-63-6 / **24a**: 122592-47-6 / **27a**: 122592-64-7 / **27b**: 122592-66-9 / **27c**: 122622-41-7 / **27d**: 122592-69-2 / **27e**: 122592-71-6 / **27f**: 122592-73-8 / **27g**: 122592-75-0 / **27h**: 122592-77-2 / **27i**: 122592-79-4 / **27j**: 122592-81-8 / **27k**: 122592-83-0 / **27l**: 122592-85-2 / **27m**: 122592-87-4 / **27n**: 112422-95-4 / **28a**: 122592-65-8 / **28b**: 122592-67-0 / **28c**: 122592-68-1 / **28d**: 122592-70-5 / **28e**: 122592-72-7 / **28f**: 122592-74-9 / **28g**: 122592-76-1 / **28h**: 122592-78-3 / **28i**: 122592-80-7 / **28j**: 122592-82-9 / **28k**: 122592-84-1 / **28l**: 122592-86-3 / **28m**: 122592-88-5 / **28n**: 112422-96-5 / **32**: 122592-89-6 / **53a**: 122592-90-9 / **54a**: 122592-91-0 / **54b**: 122592-92-1 / **55a**: 122592-93-2 / Bu<sub>3</sub>SnCH<sub>2</sub>I: 66222-29-5 / HC≡CCH<sub>2</sub>OH: 107-19-7 / Ph-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHO: 104-53-0 / *i*PrCHO: 78-84-2 / PhCHO: 100-52-7 / *t*BuCHO: 630-19-3 / PhCH<sub>2</sub>I: 620-05-3 / *n*PrI: 107-08-4 / MeOCH<sub>2</sub>I: 13057-19-7 / MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>I: 122592-62-5 / *i*PrNHCOI: 122592-61-4 / Ph<sub>3</sub>P=CHCO<sub>2</sub>Me: 2605-67-6

<sup>1</sup>) <sup>1a)</sup> N. T. Anh, O. Eisenstein, *Nouveau J. Chim.* **1** (1977) 61. —

<sup>1b)</sup> N. T. Anh, *Top. Curr. Chem.* **88** (1980) 145.

<sup>2</sup>) K. N. Houk, M. N. Paddon-Row, N. G. Rondan, Y.-D. Wu, F. K. Brown, D. C. Spellmeyer, J. T. Metz, Y. Li, R. J. Loncharich, *Science* **231** (1986) 1108.

<sup>3</sup>) [2,3] Wittig rearrangements were reviewed repeatedly: <sup>3a)</sup> T. Nakai, K. Mikami, *Chem. Rev.* **86** (1986) 885. — <sup>3b)</sup> J. A. Marshall, The Wittig Rearrangement, in: *C—C  $\sigma$  Bond Formation* (G. Pattenden, Ed.), vol. 3 of: *Comprehensive Organic Synthesis* (B. M. Trost, I. Fleming, Eds.), Pergamon Press, in press. — <sup>3c)</sup> R. Brückner, [2,3] Sigmatropic rearrangement, in: *Heteroatom Manipulation* (E. Winterfeldt, Ed.), vol. 6 of: *Comprehensive Organic Synthesis* (B. M. Trost, I. Fleming, Eds.), Pergamon Press, in press. — Additional references may be found in M. Balestra, M. D. Wittman, J. Kallmerten, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 6905; J. A. Marshall, E. D. Robinson, R. D. Adams, *ibid.* **29** (1988) 4913.

<sup>4</sup>) R. Brückner, H. Priepeke, *Angew. Chem.* **100** (1988) 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 278.

<sup>5</sup>) R. Brückner, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 5747.

<sup>6</sup>) R. Brückner, *Chem. Ber.* **122** (1989) 193.

<sup>7</sup>) <sup>7a)</sup> R. Brückner, *Chem. Ber.* **122** (1989) 703; similar results <sup>7b)</sup> E. Nakai, T. Nakai, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 4587.

<sup>8</sup>) W. C. Still, A. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1927.

<sup>9</sup>) H. Priepeke, R. Brückner, K. Harms, *Chem. Ber.*, in the press.

<sup>10</sup>) D. Seyferth, S. B. Andrews, *J. Organomet. Chem.* **30** (1971) 151.

<sup>11</sup>) S. Takano, A. Kurotaki, M. Takahashi, K. Ogasawara, *Synthesis* **1986**, 403.

<sup>12</sup>) <sup>12a)</sup> J. Mulzer, M. Kappert, *Angew. Chem.* **95** (1983) 60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 63. — <sup>12b)</sup> Footnote 10 in: N. Minami, S. S. Ko, Y. Koshi, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1109. — <sup>12c)</sup> Footnote 20 in: T. Katsuki, A. W. M. Lee, P. Ma, V. S. Martin, S. Masamune, K. B. Sharpless, D. Tuddenham, F. J. Walker, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1373.

<sup>13</sup>) <sup>13a)</sup> D. Horton, T. Machinami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 88. — <sup>13b)</sup> W. R. Roush, B. Lesur, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2231. — <sup>13c)</sup> V. Jäger, V. Wehner, *Angew. Chem.* **101** (1989) 512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 469.

<sup>14</sup>) <sup>14a)</sup> The olefin **29** formed concomitantly in this process was not identified among the isolated products. However, the analogous

$\beta$ -elimination = ring-opening product 2-vinyl-2-hexene-1,6-diol derived from **27/28m** was isolated and characterized by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy:  $\delta$  = 1.71 (br. tt, both *J* values ca. 6.4 Hz, 5-H<sub>2</sub>), superimposing 1.75 (bs, OH), 2.35 (bs, OH), superimposing 2.39 (dt, *J*<sub>4,3</sub> = *J*<sub>4,5</sub> = 7.2, 4-H<sub>2</sub>), 3.64 (t, *J* = 6.0, 6-H<sub>2</sub>), 5.05 (d, *J*<sub>cis</sub> = 10.8, *E*-2'-H), 5.33 (d, *J*<sub>trans</sub> = 17.6, *Z*-2'-H), 5.62 (t, *J*<sub>3,4</sub> = 8.1, 3-H), 6.32 (dd, *J*<sub>trans</sub> = 17.6, *J*<sub>cis</sub> = 10.9, 1'-H). — <sup>14b)</sup> In order to avoid  $\beta$ -eliminations of this kind, we did not incorporate the stereodirecting allylic oxygen atom into aryl ether or into ester groups.

<sup>15</sup>) In a control experiment, a 96:4 mixture of **27c** and **28c** reacted to completion when treated with *n*BuLi (3 equiv.) in THF/HMPA (−70°C, 4 h). **32** was isolated in 34% yield besides benzyl alcohol and unidentified products.

<sup>16</sup>) C. A. Broka, W. J. Lee, T. Shen, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 1336.

<sup>17</sup>) R. W. Hoffmann, U. Weidmann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3980.

<sup>18</sup>) J.-M. Lancelin, F. Paquet, J.-M. Beau, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 2827.

<sup>19</sup>) P. Kuhn, R. A. Wires, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 2161.

<sup>20</sup>) R. Brückner, B. Peiseler, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 5233.

<sup>21</sup>) F. Johnson, *Chem. Rev.* **68** (1968) 375.

<sup>22</sup>) Nakai's *anti* selectivity [*ds* = 90:10 (with HMPA) or 60:40 (without)] ranges unique among some 30 rearrangements where the *syn* product prevailed (ref. <sup>4,5,7</sup>). While a minority of our Wittig-Still intermediates is thought to rearrange via *E*-**44**, the bulk of Nakai's lithiated **45** would have to react via **47**. This difference might arise from the fact that Nakai's "inside" substituent = methyl is distinctly smaller than the allylic substituents employed in our work(s).

<sup>23</sup>) J. Hine, *Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry*, p. 114, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1975.

<sup>24</sup>) One would then have to postulate that the stabilization by charge delocalization outweighs the price for diminished anionic interaction *within* the protecting group. The cost for the latter is estimated as 1.5 kcal/mol [cf. P. Deslongchamps, *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, p. 7, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt 1983].

<sup>25</sup>) The low 64:36 *syn:anti* selectivity of the rearrangement of MOM ether **15b** (entry 9, Table 1), which contains an *E* double bond, need not be in conflict with our interpretation. This is because the MOM group should activate the (main) stereochemical leak *E*-**44** of the *E* series as much as the *syn* preceding transition state *E*-**42**. Consequently, the 64:36 selectivity corresponds closely to the 72:28 *syn:anti* ratio resulting from a comparable *E*-configured benzylic ether (**15a**, entry 4 of Table 2). The residual difference can be attributed to different size effects of the allylic hydrocarbon residue (the Ph group in MOM ether **15b** is bigger than the *i*Pr group in the benzylic ether **15a**, cf. the discussion of Scheme 4).

<sup>26</sup>) The [1,2] mode of the Wittig rearrangement is known to compete with the [2,3] Wittig-Still rearrangement in sterically congested substrates<sup>8)</sup>.

<sup>27</sup>) Loss of "CH<sub>2</sub>" from lithiated ether: Ref. <sup>16)</sup>; cf. loss of "Ph—CH" from lithiated benzylic ether: U. Schöllkopf, M. Eitert, *Liebigs Ann. Chem.* **664** (1963) 76.

<sup>28</sup>) W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2923.

<sup>29</sup>) L. Brandsma, *Preparative Acetylene Chemistry*, p. 75, Elsevier, Amsterdam 1971.

<sup>30</sup>) R. E. Ireland, D. W. Norbeck, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 2198.

<sup>31</sup>) G. Büchi, J. E. Powell, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 3126.

[196/89]

# Chirale dreilagige und kondensierte [2.2]Cyclophane Synthese, Struktur, Chiroptik

Fritz Vögtle<sup>a\*</sup>, Andreas Ostrowicki<sup>a</sup>, Birgit Begemann<sup>b</sup>, Martin Jansen<sup>b</sup>, Martin Nieger<sup>b</sup> und Edgar Niecke<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn<sup>a</sup>,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn<sup>b</sup>,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 28. Juni 1989

**Key Words:** Caesium effect / Chiroptical properties / Circular dichroism / Cyclophanes, multilayered

## Chiral Triple-Layered and Condensed [2.2]Cyclophanes – Synthesis, Structure, Chiroptical Properties

The helical title compounds **1–5** are obtained using a simple one-step cyclisation reaction with yields reaching or increasing those obtained by application of organometallic methods in [2.2]phane syntheses. The formation of the triple-layered phanes **1** leads with high selectivity only to the „up-down“ isomers with fixed conformation, as shown by X-ray crystal-

lography and by the detection of strong NOEs of the inner hydrogen atoms. For studies on structure-chiroptic relationships a systematic sequence of helical [2.2]phanes with larger arene systems is synthesized. Enrichment of enantiomers is achieved by HPLC on (+)-PTTrMA; the kinetics of racemisation and the CD spectra are discussed.

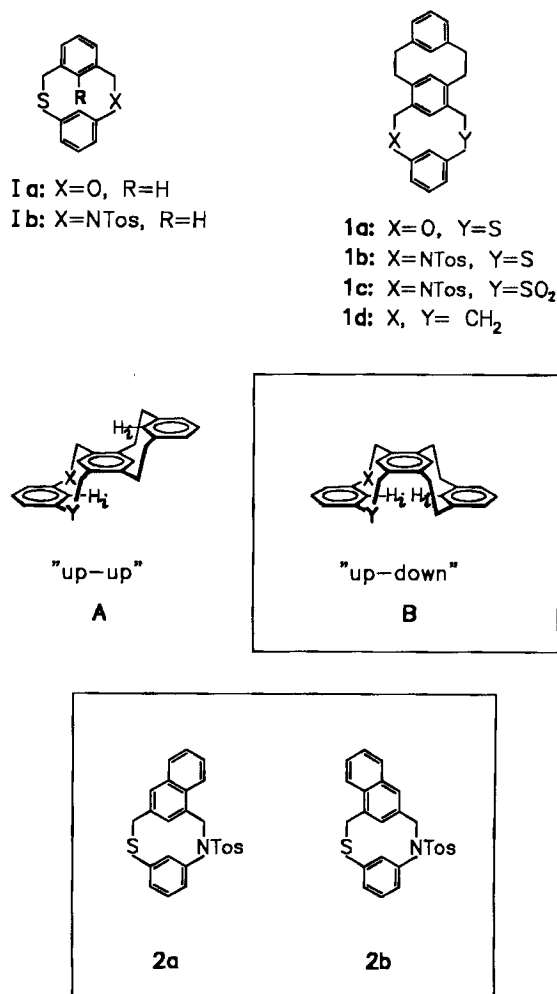
Heterocyclische [2.2]Metacyclophane des Typs **I** eignen sich wegen der Starrheit und der Chiralität ihres überschaubaren Molekülgerüsts als Modells-substanzen zum Studium von Moleküldeformationen und von Struktur/Chiroptik-Beziehungen<sup>1–3</sup>. Die von uns kürzlich optimierte Synthesemethodik (drastische Steigerung der Ausbeute z. B. an **Ib** von 7 auf 77%)<sup>4</sup> ermöglicht, wie wir jetzt fanden, auf einfache Weise die Herstellung neuer gespannter Heterocyklen. Wir beschreiben hier erstmals die chiralen dreilagigen Phane **1** und den Einbau größerer, starrer Aromateneinheiten in chirale Phanring-Gerüste der Typen **2–5**<sup>5</sup>. Der schrittweise Ausbau des Benzolchromophors in **I** über Naphthalin- und Hydroropyren-Einheiten zu ausgedehnten Arenen wie Pyren erscheint interessant, da er Struktur/Chiroptik-Vergleiche „arenologer“ helicaler Verbindungen erlaubt. Solche Ringsysteme entzogen sich bisher der Synthese, da die Ausbeuten beim Übergang vom Strukturtyp **I** (R = H) zu sterisch aufwendigeren Molekülen wie **1–5** so stark absanken, daß eine Isolierung nicht möglich war.

### 1. Synthese

Die Darstellung der dreilagigen Moleküle **1a** und **1b**, deren achirales Kohlenwasserstoff-Analogon **1d** seit einigen Jahren bekannt ist<sup>6</sup>, gelang durch Cyclisierung des Bromids **8b** unter Verdünnungsbedingungen und Caesium-Assistenz mit 3-Mercaptophenol in Ethanol/Benzol (10:1) mit 1.7–5.5% Ausbeute (**1a**) bzw. mit 3-Mercapto-*N*-tosylanilin nach dem optimierten Verfahren in Acetonitril mit 35% Ausbeute (**1b**) unter analogen Bedingungen.

Die Darstellung der kondensierten Heterocyklen **2–5** erfolgte durch Cyclisierung von 1,3-Bis(brommethyl)naphthalin bzw. des Bromids **9**<sup>7</sup> mit 3-Mercapto-*N*-tosylanilin in

Schema 1



Acetonitril (Schema 2); in Anbetracht der hohen Ringspannung<sup>2)</sup> wurden bemerkenswerte Ausbeuten um 46% (**5**) erhalten. Die Naphthalinophane **2** wurden bei einer Gesamtausbeute von 14% in Form zweier Isomere **2a** und **2b** im Verhältnis von annähernd 1:1 isoliert. Die sich lediglich in ihrem Dehydrierungsgrad unterscheidenden Moleküle **3** und **4** wurden durch Dehydrierung des Tetrahydropyrenophans **5** mit 5,6-Dichlor-2,3-dicyanobenzochinon (DDQ) erhalten. Das Pyrenophan **3** entsteht bei Einsatz von 2 mol DDQ mit 61% Ausbeute; das 9,10-Dihydropyrenophan **4**

konnte bei Einsatz von 1 Mol DDQ isoliert werden (Schema 2). Dagegen entsteht das strukturisomere 4,5-Dihydropyrenophan lediglich in Spuren, so daß es <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch gerade noch nachgewiesen werden konnte.

Schema 2

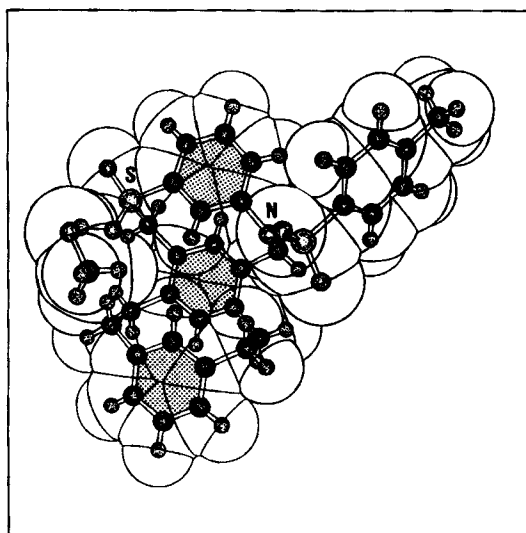
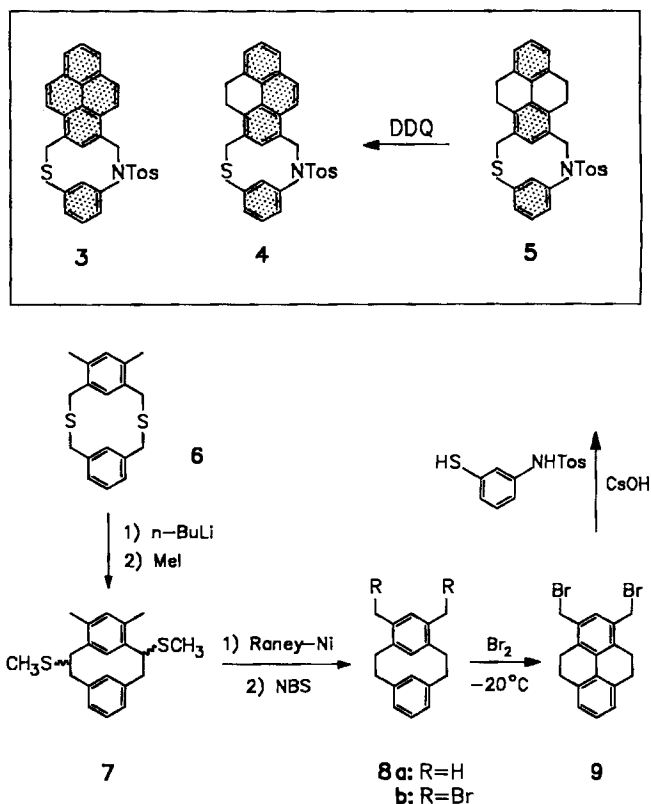


Abb. 1. Struktur von **1c** im Kristall; Benzolringe des Phan-Systems gerastert. Links im Bild ist clathrat-artig gebundenes Methanol zu erkennen

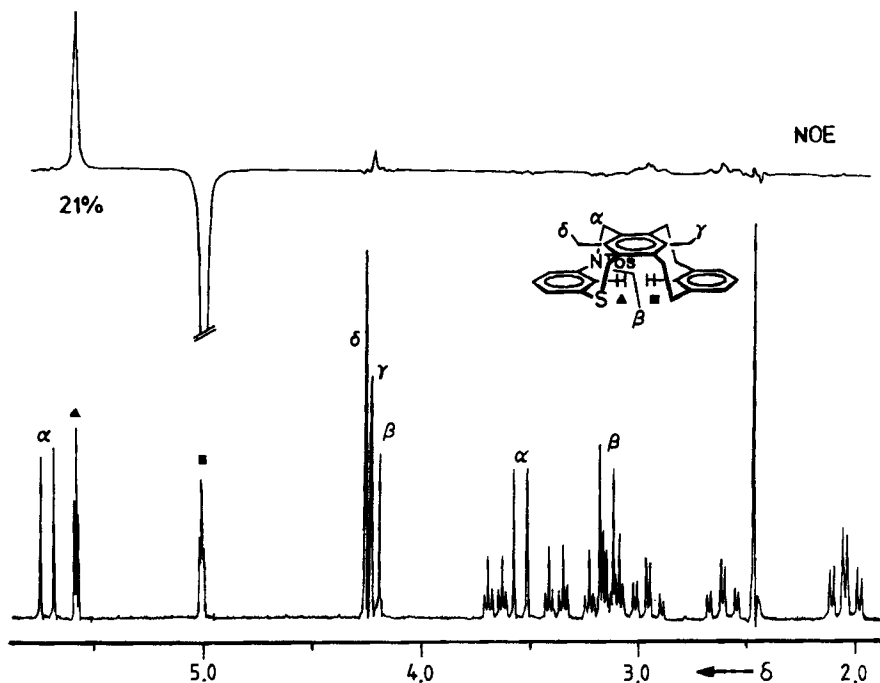


Abb. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1b** (200 MHz) in CDCl<sub>3</sub> (unten). Das durch Sättigung des mit dem schwarzen Quadrat gekennzeichneten inneren H erhaltene Differenzspektrum (oben) zeigt einen starken Overhauser-Effekt bei dem mit dem Dreieck gekennzeichneten gegenüberliegenden H-Atom. Schwächere Overhauser-Effekte werden bei H<sub>γ</sub> sowie den Protonen der Ethanobrücke gefunden



## 2. Spektroskopische Eigenschaften und Röntgen-Kristallstrukturanalyse

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aller dargestellten Verbindungen zeigen die für die [2.2]Metacyclophane charakteristischen Hochfeldverschiebungen der Signale der intraannularen Protonen. Der stärkere Ringstromeffekt des Pyrenaromaten in **3** führt, verglichen mit dem Tetrahydropyrenophan **5**, zu einer zusätzlichen Hochfeldverschiebung des  $\delta$ -Wertes des dem Pyrenring gegenüberliegenden phenylischen  $\text{H}_i$  um ca. 0.4 auf  $\delta = 4.07$  (Tab. 6). Die Protonen der heterosubstituierten Methylenbrücken der Verbindungen **1–5** absorbieren aufgrund der konformativen Fixierung des Phanrings als AB-Systeme; die Ethanobrücken der dreilagigen Phane **1** bzw. der Dihydropyrenringe in **4** und **5** erscheinen als komplexe 4-Spin-Systeme (Abb. 2).

Die dreischichtigen Phane **1** können als „Up-up“- (**A**) oder als „Up-down“-Isomere (**B**) auftreten<sup>8)</sup>. Es ist bemerkenswert, daß wir für **1a–1c** nur die „Up-down“-Isomere **B** fanden. Deren Vorliegen konnte für das Sulfon **1c** durch Röntgen-Kristallstrukturanalyse (Abb. 1), für die Phane **1a** und **1b** durch NOE-Differenzspektroskopie bewiesen werden: Für die inneren Protonen  $\text{H}_i$  wurden starke Kern-Overhauser-Effekte (20 und 24% für **1a** bzw. 15 und 20% für **1b**) erhalten (Abb. 2). Dagegen beobachteten Misumi<sup>6)</sup> und Lehner<sup>9)</sup>, abhängig von der verwendeten Synthesemethode, entweder ausschließlich das „Up-down“-Isomer des *achiralen* Kohlenwasserstoff-Analogons (**1d B**) oder ein Gemisch der Isomeren **A/B**. Isomerisierungsexperimente und MINDO/2-Berechnungen<sup>10)</sup> von **1d** ergaben eine relative Stabilisierung des „Up-down“- gegenüber dem „Up-up“-Isomer um  $16.7 \text{ kJmol}^{-1}$ . In Übereinstimmung hiermit liefern Force-Field-Berechnungen (MMPMI) der Phane **1a** und **1b** eine Stabilisierung der „Up-down“-Isomere um  $21.5$  (**1a**) bzw.  $20 \text{ kJmol}^{-1}$  (**1b**) gegenüber den „Up-up“-Isomeren.

Die Struktur von **4** konnte durch den Nachweis von Kopplungen der Protonen der  $\text{SCH}_2$ -Brücke mit Protonen der Ethanobrücke des Dihydropyrenrings durch Long-range-COSY-Experimente geklärt werden. Durch Röntgen-Kristallstrukturanalyse des Naphthalinophans **2a** konnte die Struktur der Isomeren **2a/b** bewiesen werden (Abb. 3).

Die Kristallstrukturen der Phane **1c** und **2a** zeigen die typische *anti*-Konformation des Phanringgerüsts; die starke Spannung des zehngliedrigen Rings führt verglichen mit der benzoiden Stammverbindung **1b** zu einer starken helicalen Deformation der Cyclen. Dies wird durch die Vergrößerung der „Helicitätswinkel“  $\alpha$  bis  $\delta$ <sup>3)</sup> deutlich, die ein Maß für die Neigung der Benzolringe zueinander (Winkel  $\beta$  und  $\delta$ ) und

Tab. 1. Helicitätswinkel  $\alpha$ – $\delta$ <sup>3)</sup> und intraannularer C–C-Abstand  $d$  der Phane **1c**, **2a** und **1b**

Nr.	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$d$ [pm]
<b>1b</b>	2.4	4.9	6.9	5.4	254
<b>1c</b>	9.6	8.8	6.1	5.4	270
<b>2a</b>	8.1	4.4	4.0	9.1	268

für das Ausweichen der gegenüberliegenden Arenringe des Phansystems (Winkel  $\alpha$ ) sind (Tab. 1).

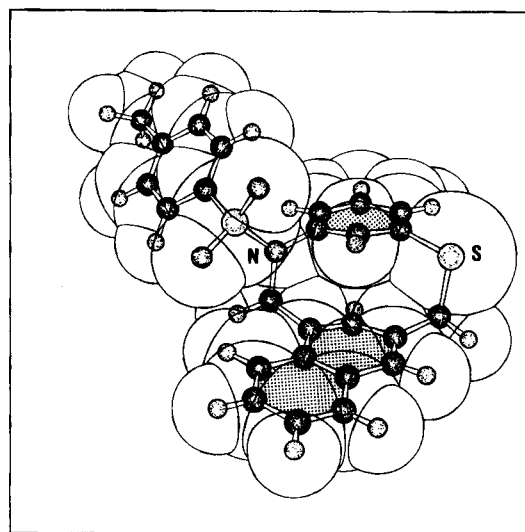


Abb. 3. Röntgen-Kristallstruktur des Naphthalinophans **2a**; Arenringe des Phansystems gerastert

## 3. Racematspaltung, Circular dichroismus und Enantiomerenstabilität

Die Abbildungen 4 und 5 zeigen die Circular dichroogramme der an Poly(triphenylmethacrylat)<sup>11)</sup> durch HPLC enantiomer angereicherten Verbindungen **1–5**.

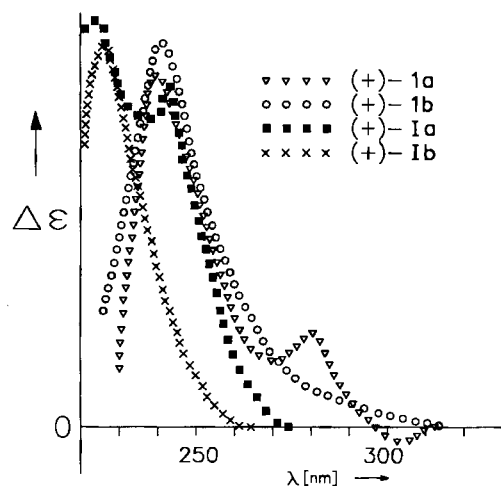


Abb. 4. Circular dichroogramme der (+)<sub>365</sub>-Enantiomere von **1** und **I** in Dioxan. (Die Kurven von **1** sind an die Kurve von **1a** angeglichen)

Beim Vergleich der dreilagigen Verbindungen untereinander und mit den früher von uns untersuchten entsprechend substituierten zweilagigen Molekülen **1a** und **1b** (Abb. 4) ergibt sich, daß die Cotton-Effekte von **1a** und **1b** letzteren jeweils stark ähneln, jedoch nach längeren Wellen verschoben sind ( $\Delta\lambda$  ca. 20–35 nm). Die Oxa-Verbindungen **1a** und **1a** zeigen jeweils einen längerwelligen zweiten Cotton-Effekt, während die Tosylamide **1b** und **1b** einen ein-

zigen Cotton-Effekt aufweisen. Empirische Vergleiche ergeben, daß die dritte Schicht in den dreilagigen Molekülen **1** am Gesamt-Cotton-Effekt bemerkenswert wenig ändert, sondern diesen lediglich nach längeren Wellen verschiebt als eine Folge einer vergleichsweise geringfügigen Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen im [2.2]Metacyclophegerüst.

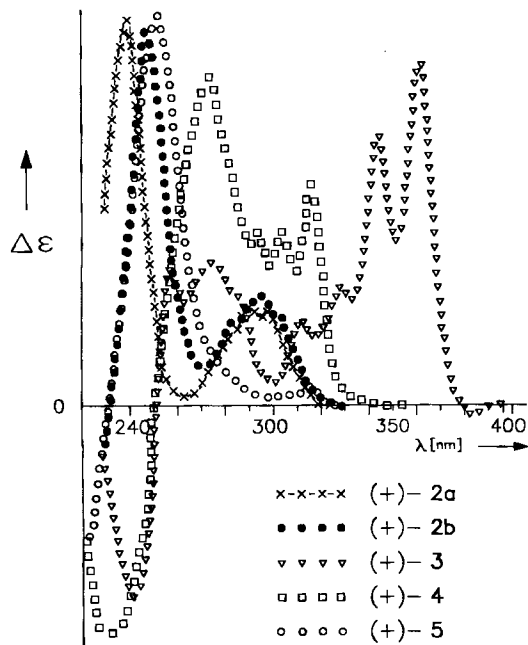


Abb. 5. Circulardichroismen der (+)<sub>365</sub>-Enantiomere von **2–5** in Dioxan. (Die Kurven von **2–4** sind an die Kurve von **5** angeglichen)

Die Circulardichroismen der kondensierten Phane **2–5** (Abb. 5) lassen einen gemeinsamen Aufbau erkennen: Ausgehend von langen Wellen werden intensive positive Cotton-Effekte gefunden, deren Rotverschiebung erwartungsgemäß mit der Ausdehnung des aromatischen Chromophors zunimmt. Die Struktur der Cotton-Effekt-Kurven ähnelt dabei stark der charakteristischen UV-Absorption des jeweiligen kondensierten Basischromophors. Auf die positiven Cotton-Effekte folgen in der Region 240 bis unter 220 nm intensive negative Cotton-Effekte, die entsprechend der Ausdehnung der kondensierten aromatischen Molekülhälfte in der Reihenfolge **2 < 5 < 4 < 3** um jeweils ca. 5 nm bathochrom verschoben sind. Interessant sind auch die Lageunterschiede der Cotton-Effekte von **2a** und **2b** bei ca. 240 bzw. 250 nm, die noch der Interpretation anhand weiterer Vergleichssubstanzen bedürfen.

Die Ringinversionsbarrieren der dreilagigen Phane **1a** und **1b** sind mit 132.2 (**1a**) und 127.7 kJ/mol (**1b**) ähnlich hoch wie die Barriere der Ringinversion des „Up-down“-Isomeren **1d B** zum „Up-up“-Isomeren **A**, die von Lehner<sup>9b</sup>) zu 129 kJ/mol bestimmt wurde (Tab. 2). Die durch die Einführung von Heteroatomen in die Phanring-Brücken in **1a–1c** aufgehobene Äquivalenz der Ringinversion des oberen und unteren Phanringsystems in **1** erschwert eine exaktere Deutung jedoch beträchtlich. Die Inversionsbarriere des

Oxathiaphans **1a** ist wegen der durch die kürzere C–O-Bindung bedingten engeren Verklammerung des zehngliedrigen Ringes um ca. 5 kJ/mol höher als die des Thiazaphans **1b**. Die Unterschiede der Barrieren der isomeren Naphthalinophane **2a** und **2b** von ca. 3 kJ/mol zeigen die Sensibilität der Ringinversionsbarriere gegenüber kleinen Veränderungen der Molekülgeometrie.

Tab. 2. Raccemisierungskinetik der Verbindungen **1a–5**

Nr.	$\Delta G_{\text{inv}}^\ddagger$ [kJ/mol]	$k_{\text{inv}}$ [s <sup>-1</sup> ]	$\Delta G_{\text{rac}}^\ddagger$ [kJ/mol]	$k_{\text{rac}}$ [s <sup>-1</sup> ]	$t_{1/2}$ [min]	T [K]
<b>1a</b>	132.2	$3.76 \cdot 10^{-5}$	129.9	$7.51 \cdot 10^{-5}$	154	398
<b>1b</b>	127.7	$3.15 \cdot 10^{-5}$	125.4	$6.06 \cdot 10^{-5}$	183	383
<b>2a</b>	121.5	$2.17 \cdot 10^{-4}$	119.3	$4.34 \cdot 10^{-4}$	27	383
<b>2b</b>	124.3	$9.12 \cdot 10^{-5}$	122.1	$1.82 \cdot 10^{-4}$	63	383
<b>3</b>	120.8	$2.72 \cdot 10^{-4}$	118.6	$5.44 \cdot 10^{-4}$	21	383
<b>4</b>	123.4	$1.19 \cdot 10^{-4}$	121.2	$2.39 \cdot 10^{-4}$	48	383
<b>5</b>	121.7	$2.04 \cdot 10^{-4}$	119.5	$4.07 \cdot 10^{-4}$	27	383

Die Studie zeigt, daß mit unserer Synthesemethode auch größere aromatische Ringsysteme in eine starre helicale Anordnung einbezogen werden können, wodurch Helicen-artige Strukturen erhalten werden, die anders als bei den Helicen eindeutig interpretierbare isolierte aromatische Chromophor-Systeme wie beispielsweise Pyrenringe enthalten. Der Ausbau von Struktur/Chiroptik-Beziehungen an geometrisch eindeutig fixierten Substraten wie den Titelverbindungen scheint uns nützlich, weil Berechnungen vielatomiger Moleküle noch schwierig sind. Weitere chirale Moleküle dieses Typs mit Perylen-, Triphenylen- und ähnlichen Aromaten-Einheiten können auf dem Weg zu vollständigeren Interpretationen in der Zukunft als Herausforderung und Marksteine für Berechnungen dienen.

Wir danken Prof. Y. Okamoto sowie der Bayer AG, Leverkusen (Prof. K.-H. Büchel) für die zur Verfügung gestellten chiralen Trennmateriale. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung dieser Arbeiten im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 334, „Wechselwirkungen in Molekülen“, zu Dank verpflichtet. Herrn C. Schmidt sei für die Aufnahme der NOE-Differenz- und COSY-Spektren, Herrn Dr. G. Eckhardt für die Massenspektren gedankt.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR: EM-360 (60 MHz) Varian Associates; WH-90 (90 MHz), WH-200 (200 MHz) und WH-400 (400 MHz) Bruker-Physik AG; Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>. – Schmelzpunkte: Kofler-Mikroskopheitzisch der Fa. Reichert. – Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck). – UV: Varian Cary 17. – CD: CNRS Roussel-Jouan Dichrograph III. – MS: MS-30 und MS-50 (Kratos). – Polarimeter: Perkin-Elmer 241 LC.

Röntgen-Kristallstrukturanalyse von ( $\pm$ )-**1c**<sup>12)</sup>: Die Bestimmung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung und Graphitmonochromator. Zur Messung wurde ein aus Methanol gezüchteter Kristall mit den Dimensionen 0.2 × 0.3 × 0.5 mm<sup>3</sup> verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden

(SHELXTL<sup>13</sup>) gelöst. Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, H-Atome mit einem Reiter-Modell und die Atome des mitkristallisierten Lösungsmittels isotrop verfeinert. Die Abbildungen wurden mit dem Programm KPLLOT<sup>15</sup> erarbeitet und mit dem Programm SCHAKAL<sup>16</sup> ausgeführt.

**Kristalldaten:** C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>OH, *M<sub>r</sub>* = 575.7; monoklin, *a* = 1413.3(5), *b* = 748.7(2), *c* = 2672.1(10) pm, β = 90.63(3)°, *V* = 2.827 nm<sup>3</sup>; *Z* = 4, *d<sub>ber</sub>* = 1.35 gcm<sup>-3</sup>; *P*<sub>2</sub>/*n* (Nr. 14), μ(Mo-*K<sub>α</sub>*) = 0.22 mm<sup>-1</sup>.

**Strukturverfeinerung:** 3682 Symmetrie-unabhängige Reflexe, 2Θ<sub>max</sub> = 45°, davon 1908 Reflexe mit |*F*| > 4σ(*F*) zur Strukturlösung verwendet, 361 verfeinerte Parameter, *R* = 0.097 [*R<sub>w</sub>* = 0.092, w<sup>-1</sup> = σ<sup>2</sup>(*F*) + 0.0008*F*<sup>2</sup>] (Tab. 3).

Tab. 3. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>) von 1c<sup>a)</sup>

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-1274(7)	6026(14)	2633(4)	61(4)
C(2)	-1439(7)	6650(16)	3118(4)	79(5)
C(3)	-886(9)	8021(15)	3312(4)	82(5)
C(4)	-96(7)	8612(16)	3067(4)	71(5)
C(5)	95(6)	8028(12)	2599(3)	50(4)
C(6)	-524(6)	6846(13)	2373(3)	54(4)
C(7)	1064(6)	8261(14)	2373(3)	57(4)
C(8)	1706(6)	6665(13)	2521(3)	47(4)
C(9)	1362(6)	4939(14)	2301(3)	42(4)
C(10)	593(7)	4088(13)	2542(3)	48(4)
C(11)	-19(6)	2921(14)	2294(3)	51(4)
C(12)	-998(6)	2687(14)	2522(4)	64(4)
C(13)	-1683(7)	4304(14)	2438(4)	68(5)
C(14)	1618(6)	4234(11)	1844(3)	39(3)
C(15)	2359(6)	5139(13)	1508(3)	52(4)
N(16)	1857(5)	6246(10)	1129(3)	45(3)
C(17)	1313(6)	5285(11)	773(3)	39(3)
C(18)	399(6)	4813(12)	912(3)	47(4)
C(19)	-56(6)	3361(13)	673(3)	53(4)
S(20)	-958(2)	2248(4)	998(1)	73(1)
C(21)	-349(7)	1085(13)	1498(3)	62(4)
C(22)	263(6)	2223(12)	1835(3)	49(4)
C(23)	1145(6)	2778(12)	1649(3)	40(3)
C(24)	1674(7)	4476(12)	356(3)	58(4)
C(25)	1206(8)	3221(15)	91(4)	73(5)
C(26)	367(8)	2579(14)	254(4)	65(5)
O(27)	-1377(6)	928(12)	683(3)	113(4)
O(28)	-1560(4)	3589(11)	1217(3)	87(3)
S(29)	2267(2)	8259(3)	998(1)	53(1)
O(30)	1533(4)	9136(9)	717(2)	66(3)
O(31)	2610(5)	8976(10)	1456(2)	75(3)
C(32)	3250(6)	8006(13)	603(4)	50(4)
C(33)	3147(7)	8211(15)	97(4)	74(5)
C(34)	3948(9)	8011(15)	-204(4)	83(5)
C(35)	4791(8)	7630(15)	-14(5)	79(5)
C(36)	4905(8)	7402(15)	491(5)	89(5)
C(37)	4117(7)	7608(14)	808(4)	70(5)
C(38)	5622(8)	7400(16)	-372(5)	130(7)
O(1M)	-2884(7)	6223(19)	862(4)	203(7)
C(1M)	-2636(13)	7593(23)	1191(7)	221(13)

a) Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U<sub>ij</sub>*-Tensors.

**Röntgen-Kristallstrukturanalyse von (±)-2a<sup>12</sup>:** Die Bestimmung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Mo-*K<sub>α</sub>*-Strahlung und Graphitmonochromator. Zur Messung wurde ein aus Ethanol gezüchteter Kristall mit den Dimensionen 0.2 × 0.5 ×

0.7 mm<sup>3</sup> verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELX 86)<sup>14a)</sup> gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELX 76)<sup>14b)</sup> verfeinert. Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, H-Atome, die mit festgehaltenen Temperaturfaktoren in stereochemisch sinnvollen Positionen konstruiert wurden, isotrop verfeinert. Die Abbildungen wurden mit dem Programm KPLLOT<sup>15</sup> erarbeitet und mit dem Programm SCHAKAL<sup>16</sup> ausgeführt.

**Kristalldaten:** C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, *M* = 431.6; monoklin, *a* = 1100.1(10), *b* = 1140.6(10), *c* = 1650.6(13) pm, β = 94.84(4)°, *V* = 2.064 nm<sup>3</sup>; *Z* = 4, *d<sub>ber</sub>* = 1.39 gcm<sup>-3</sup>; *P*<sub>2</sub>/*n* (Nr. 14); μ(Mo-*K<sub>α</sub>*) = 0.23 mm<sup>-1</sup>.

**Strukturverfeinerung:** 4390 Symmetrie-unabhängige Reflexe, 2Θ<sub>max</sub> = 56°, 3591 Reflexe mit |*F*| > 2σ(*F*) wurden zur Strukturlösung verwendet, 272 verfeinerte Parameter, *R* = 0.045 (Tab. 4).

Tab. 4. Koordinaten und Koeffizienten *u<sub>eq</sub>* (10<sup>-2</sup> nm<sup>2</sup>) der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit von 2a mit den Standardabweichungen der letzten Stelle(n) in Klammern. Die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren wurden nach der allgemeinen Formel  $\bar{U}_{eq} = 1/3 (a^2 a^2 U_{11}^2 + b^2 b^2 U_{22}^2 + c^2 c^2 U_{33}^2 + 2 U_{12} a^* a b^* b \cos \gamma + 2 U_{13} a^* a c^* c \cos \beta + 2 U_{23} b^* b c^* c \cos \alpha)$  berechnet

Atom	x	x	z	<i>u<sub>eq</sub></i>
S(1)	-0.0095(1)	0.0669(1)	0.2443(1)	0.044(1)
O(1)	-0.0632(2)	0.0746(2)	0.3205(1)	0.061(1)
O(2)	0.0145(2)	0.1706(2)	0.1989(1)	0.063(1)
C(1)	-0.1039(2)	-0.0241(2)	0.1794(2)	0.037(1)
C(2)	-0.1818(3)	-0.1019(3)	0.2128(2)	0.043(2)
C(3)	-0.2560(3)	-0.1733(3)	0.1622(2)	0.048(2)
C(4)	-0.2526(3)	-0.1689(2)	0.0786(2)	0.044(2)
C(5)	-0.1728(3)	-0.0910(3)	0.0463(2)	0.049(2)
C(6)	-0.0981(3)	-0.0179(3)	0.0958(2)	0.047(2)
C(7)	-0.3341(3)	-0.2465(3)	0.0239(2)	0.065(2)
N(1)	0.1200(2)	-0.0005(2)	0.2623(1)	0.043(1)
C(8)	0.2075(3)	-0.0014(2)	0.2036(2)	0.042(1)
C(9)	0.2135(3)	-0.0955(3)	0.1507(2)	0.057(2)
C(10)	0.3165(4)	-0.1095(3)	0.1097(2)	0.070(2)
C(11)	0.4171(3)	-0.0368(3)	0.1253(2)	0.064(2)
C(12)	0.4100(3)	0.0569(3)	0.1796(2)	0.049(2)
C(13)	0.3025(3)	0.0791(2)	0.2141(2)	0.042(1)
S(2)	0.5442(1)	0.1283(1)	0.2218(1)	0.062(1)
C(14)	0.5771(3)	0.0323(3)	0.3118(2)	0.054(2)
C(15)	0.4767(2)	0.0336(2)	0.3673(2)	0.041(1)
C(16)	0.4733(2)	0.1141(2)	0.4286(2)	0.042(1)
C(17)	0.3695(2)	0.1269(2)	0.4716(1)	0.037(1)
C(18)	0.3692(3)	0.2036(2)	0.5389(2)	0.044(2)
C(19)	0.2668(3)	0.2211(3)	0.5777(2)	0.049(2)
C(20)	0.1550(3)	0.0879(2)	0.4860(2)	0.043(2)
C(21)	0.1585(3)	0.1634(3)	0.5506(2)	0.049(2)
C(22)	0.2606(2)	0.0645(2)	0.4455(1)	0.034(1)
C(23)	0.2662(2)	-0.0195(2)	0.3814(1)	0.035(1)
C(24)	0.3742(3)	-0.0402(2)	0.3495(2)	0.039(1)
C(25)	0.1521(3)	-0.0715(2)	0.3375(2)	0.042(1)

**5,7-Dimethyl-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (6)<sup>6</sup>:** In einer 2C-V-Apparatur<sup>17</sup> werden in 1.5 l siedendes Ethanol innerhalb 8–10 h die Lösung von 20.3 g (0.10 mol) 1,5-Bis(chlormethyl)-2,4-dimethylbenzol<sup>18</sup> in 250 ml Benzol und eine Mischung der Lösungen von 17.0 g (0.10 mol) 1,3-Bis(mercaptomethyl)benzol in 220 ml Ethanol und 8.0 g (0.20 mol) Natriumhydroxid in 30 ml Wasser getropft. Nach beendeter Zugabe wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, i. Vak. eingengt und der Rückstand mit Chloroform aufgenommen. Nach Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile wird chromatographisch [*R<sub>f</sub>*: 0.52; Flash-Chromatographie, SiO<sub>2</sub> 30–60 μm, Petrolether 40–60°C/Dichlormethan (2:3)] aufgearbeitet. Ausb. 16.2 g (54%), Schmp. 173°C (Benzol). – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.23

(s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>), 3.64 (s, 4H, CH<sub>2</sub>S), 3.75 (s, 4H, CH<sub>2</sub>S), 6.10 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 6.70 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 6.99–7.03 (m, 4H, Ar-H).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>S<sub>2</sub> (300.5) Ber. 300.1006 Gef. 300.0995 (MS)

**4,6-Dimethyl-bis(methylthio)[2.2]metacyclophan (7)**<sup>6,19)</sup>: Unter Argon gibt man bei 5–10°C 35.6 ml (80 mmol) *n*-Butyllithium (15proz. Lösung in Hexan) in eine Lösung von 9.50 g (31.6 mmol) **6** in 160 ml absol. THF. Nach 2–3 min. Rühren werden in die dunkelbraune Lösung 22.4 g (158 mmol) Iodmethan getropft, man rührt 30 min und gibt 150 ml verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zu. Nach 30 min. Rühren wird das THF i. Vak. entfernt und der wäßrige Rückstand mit Dichlormethan extrahiert. Man trocknet mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und setzt den aus einem Gemisch von mehreren Diastereomeren bestehenden, harzigen Rückstand ohne weitere Reinigung mit Raney-Nickel um. Ausb. 10.13 g (98%). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.24 (breit, 6H, SCH<sub>3</sub>), 1.88 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.11–2.41 (m, 4H, CH<sub>2</sub>S), 3.06–3.60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>S), 4.03 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 4.46 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 6.98–7.60 (m, 4H, Ar-H), (Spektrum des Isomerengemisches).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>S<sub>2</sub> (328.5) Ber. 328 Gef. 328 (MS)

**4,6-Dimethyl[2.2]metacyclophan (8a)**<sup>6)</sup>: Eine Lösung von 10.1 g (30.8 mmol) **7** in 500 ml THF und eine Aufschlammung von 125 g Raney-Nickel (Aktivitätsstufe W7<sup>20)</sup> in 500 ml THF werden mit KPG-Rührung 20 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird vom Nickel abfiltriert, das THF i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen. Nach Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird vom Unlöslichen abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 6.5 g (89%), Schmp. 76°C. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.845 (ABCD, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.090 (ABCD, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.353 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.040 (ABCD, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.335 (ABCD, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.225 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 4.310 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 6.99–7.33 (m, 4H, Ar-H).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub> (236.4) Ber. 236.1565 Gef. 236.1566 (MS)

**4,6-Bis(brommethyl)[2.2]metacyclophan (8b)**<sup>6)</sup>: Unter Bestrahlung mit einer 500-W-Photolampe wird eine siedende Lösung von 2.5 g (10.6 mmol) **8a** in 400 ml CCl<sub>4</sub> portionsweise mit einem Gemisch aus 5.84 g (32.8 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 0.1 g (0.6 mmol) Azobis(isobutyronitril) (AIBN) versetzt. Nach einer Stunde Rückflußsieden unter Bestrahlung wird von ausgefallenem Succinimid abfiltriert und mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch [R<sub>f</sub> 0.45; Flash-Chromatographie an SiO<sub>2</sub> 30–60 µm, Petrolether 50–70°C/Dichlormethan (2:1)] aufgearbeitet. Ausb. 2.6 g (60%), Schmp. 157–158°C (Ethanol/CHCl<sub>3</sub> 1:1). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.93 (ABCD, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.35 (ABCD, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.15 (ABCD, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.34 (ABCD, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.13 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 4.47 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 4.56 (s, 4H, CH<sub>2</sub>Br), 7.04–7.35 (m, 4H, Ar-H).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub> (394.1) Ber. 391.9774 Gef. 391.9789 (MS)

**1,3-Bis(brommethyl)-4,5,9,10-tetrahydropyren (9)**<sup>7)</sup>: Eine Lösung von 1.18 g (3.0 mmol) **8b** in 120 ml Dichlormethan wird bei –20°C mit 1.20 g (7.5 mmol) Brom versetzt. Man rührt 24 h bei –20°C, wäscht mit verd. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, dann mit verd. Natriumthiosulfatlösung und schließlich mit Wasser. Nach Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Ethanol/Chloroform (1:1) umkristallisiert. Ausb. 0.66 g (56%), Schmp. 232–234°C. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.91 (s, 8H, CH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 4H, CH<sub>2</sub>Br), 7.05–7.29 (m, 4H, Ar-H).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub> (392.1) Ber. 390 Gef. 390 (MS)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Cyclisierung zu den [2.2]Cyclophanen **1–5**<sup>4)</sup>: In einer 2C-VP-Apparatur<sup>17)</sup> werden unter Argon

in 2.5 l siedendes Acetonitril innerhalb 9–10 h die Lösungen A [z. B. 5.00 mmol Bis(brommethyl)aren in 250 ml Benzol] und B [soweit nicht anders angegeben 1.395 g (5.00 mmol) 3-Mercapto-*N*-(tolylsulfonyl)anilin<sup>3)</sup> in 240 ml Ethanol und 1.50 g (10.0 mmol) Caesiumhydroxid in 10 ml Wasser] getropft. Nach 3stdg. Rückflußsieden wird i. Vak. zu Trockene gebracht, der Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abfiltrieren von unlöslichen Rückständen wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet. — <sup>1</sup>H-NMR- und analytische Daten siehe Tab. 5 und 6.

Tab. 5. Analytische Daten der [2.2]Cyclophane **1–5**

Nr.	Summenformel (Molmasse)	MS (m/z)	Analyse			
<b>1a</b>	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> OS (358.5)	Ber. 358.1391 Gef. 358.1386	Ber. C 80.41 Gef. C 80.12	H 6.19 H 6.12		
<b>1b</b>	C <sub>31</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (511.7)	Ber. 511.1640 Gef. 511.1645	Ber. <sup>a)</sup> C 71.70 Gef. C 71.79	H 5.92 H 5.80	N 2.65 N 2.53	
<b>1c</b>	C <sub>31</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (543.7)	Ber. 543.1538 Gef. 543.1529	Ber. <sup>b)</sup> C 66.76 Gef. C 66.91	H 5.78 H 5.33	N 2.43 N 2.96	
<b>2a</b>	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (431.6)	Ber. 431.1014 Gef. 431.1012	Ber. C 69.58 Gef. C 69.30	H 4.91 H 4.87	N 3.25 N 3.16	
<b>2b</b>	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (431.6)	Ber. 431.1014 Gef. 431.1006	Ber. C 69.58 Gef. C 69.14	H 4.91 H 4.78	N 3.25 N 3.23	
<b>3</b>	C <sub>31</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (505.7)	Ber. 505.1170 Gef. 505.1172				
<b>4</b>	C <sub>31</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (507.7)	Ber. 507.1328 Gef. 507.1329	Ber. <sup>c)</sup> C 72.07 Gef. C 72.05	H 5.07 H 5.08	N 2.71 N 2.72	
<b>5</b>	C <sub>31</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (509.7)	Ber. 509.1483 Gef. 509.1488	Ber. <sup>d)</sup> C 70.56 Gef. C 70.60	H 5.54 H 5.41	N 2.66 N 2.37	

<sup>a)</sup> Die Probe enthält 0.5 mol Methanol. — <sup>b)</sup> Die Probe enthält nach Ergebnissen der Röntgen-Kristallstrukturanalyse 1 mol Methanol. — <sup>c)</sup> Die Probe enthält 0.5 mol H<sub>2</sub>O. — <sup>d)</sup> Die Probe enthält 1 mol H<sub>2</sub>O.

[2.2](1,3)(1,3)-1-Oxa-10-thia[2.2](4,6)(1,3)cyclophan (**1a**): Aus 3.00 g (7.61 mmol) 4,6-Bis(brommethyl)[2.2]metacyclophan, 0.96 g (7.61 mmol) 3-Mercapto-phenol<sup>3)</sup> und 2.30 g (153 mmol) Caesiumhydroxid; anders als in der allgemeinen Arbeitsvorschrift angegeben wird jedoch anstelle von Acetonitril in 2.5 l siedendes Ethanol getropft. Ausb. 47–150 mg (1.7–5.5%); R<sub>f</sub> 0.69 [SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Toluol (20:1)]; Schmp. 167–168°C [Ethanol/H<sub>2</sub>O (5:1)].

*N*-(*p*-Tolylsulfonyl)[2.2](1,3)(1,3)-1-thia-10-aza[2.2](4,6)(1,3)cyclophan (**1b**): Aus 2.80 g (7.1 mmol) 4,6-Bis(brommethyl)[2.2]metacyclophan, 1.99 g (7.13 mmol) 3-Mercapto-*N*-(tolylsulfonyl)anilin und 2.13 g (14.20 mmol) Caesiumhydroxid. Ausb. 1.28 g (35%); R<sub>f</sub> 0.51 [SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Toluol (20:1)]; Schmp. 223–224°C (Methanol).

*N*-(*p*-Tolylsulfonyl)[2.2](1,3)(1,3)-1-thia-10-aza[2.2](4,6)(1,3)cyclophan-10,10-dioxid (**1c**): Eine Lösung von 100 mg (0.196 mmol) **1b** in 3 ml Benzol wird mit 10 ml Eisessig verdünnt. Man gibt 2.5 ml Wasserstoffperoxid (35proz. wäßrige Lösung) zu, rührt 1 h bei 60°C, engt dann vorsichtig i. Vak. ein, filtriert den Niederschlag ab und wäscht zuerst mit Wasser, dann mit Ethanol. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung [R<sub>f</sub> 0.69; Flash-Chromatographie, SiO<sub>2</sub> 30–60 µm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigester (1:1)] wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 32 mg (30%); Schmp. 272–273°C (Zers.).

Tab. 6. <sup>1</sup>H-NMR- (A)<sup>a)</sup>, <sup>13</sup>C-NMR- (B)<sup>b)</sup>, UV- (C)<sup>c)</sup> und IR-Daten (D)<sup>d)</sup> der [2.2]Cyclophane 1–5

1a	A: 2.030 (ABCD, 1H, CH <sub>2</sub> ), 2.095 (ABCD, 1H, CH <sub>2</sub> ), 2.529 (ABCD, 1H, CH <sub>2</sub> ), 2.995 (ABCD, 1H, CH <sub>2</sub> ), 3.135 (ABCD, 1H, CH <sub>2</sub> ), 3.239 (ABCD, 1H, CH <sub>2</sub> ), 3.421 (ABCD, 1H, CH <sub>2</sub> ), 3.593 (ABCD, 1H, CH <sub>2</sub> ), 3.287, 4.258 (d, 2H, CH <sub>2</sub> , J <sub>AB</sub> =12.6 Hz), 4.173, 5.690 (d, 2H, CH <sub>2</sub> , J <sub>AB</sub> =11.6 Hz), 4.258 (s, 1H, H <sub>i</sub> ), 4.425 (s, 1H, H <sub>i</sub> ), 5.066 (t, 1H, H <sub>i</sub> , J <sub>m</sub> =1.7 Hz), 5.190 (t, 1H, H <sub>i</sub> , J <sub>m</sub> =2.6 Hz), 7.10-7.54 (m, 6H, Ar-H). C: 214 (25570), 281 (4130), 300 (2000), 325 (800). D: 3500, 2980, 1580, 1475, 1410, 1220, 1090.
1b	A: 2.044 (ABCD, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.461 (s, 3H, CH <sub>3</sub> Tos), 2.594 (ABCD, 1H, CH <sub>2</sub> ), 2.954 (ABCD, 1H, CH <sub>2</sub> ), 3.106 (ABCD, 1H, CH <sub>2</sub> ), 3.144 (d, 1H, CH <sub>2</sub> , J <sub>AB</sub> =12.5 Hz), 3.198 (ABCD, 1H, CH <sub>2</sub> ), 3.378 (ABCD, 1H, CH <sub>2</sub> ), 3.533 (d, 1H, CH <sub>2</sub> , J <sub>AB</sub> =12.5 Hz), 3.654 (ABCD, 1H, CH <sub>2</sub> ), 4.221 (s, 1H, H <sub>i</sub> ), 4.221 (d, 1H, CH <sub>2</sub> , J <sub>AB</sub> =12.5 Hz), 4.234 (s, 1H, H <sub>i</sub> ), 5.006 (t, 1H, H <sub>i</sub> , J <sub>m</sub> =1.6 Hz), 5.578 (t, 1H, H <sub>i</sub> , J <sub>m</sub> =2 Hz), 5.711 (d, 1H, CH <sub>2</sub> , 12.5 Hz), 7.083-7.904 (m, 10H, Ar-H). B (Q-moduliertes Spinecho-Experiment): 21.66 (CH <sub>3</sub> ), 37.05 (CH <sub>2</sub> ), 37.12 (CH <sub>2</sub> ), 37.93 (CH <sub>2</sub> ), 39.24 (CH <sub>2</sub> ), 42.84 (CH <sub>2</sub> ), 56.23 (CH <sub>2</sub> ), 125.45 (CH), 125.64 (CH), 127.80 (CH), 127.91 (2CH), 129.66 (C), 129.72 (CH), 129.95 (2CH), 131.06 (CH), 132.15 (C), 133.76 (C), 135.84 (CH), 136.59 (C), 136.79 (CH), 137.06 (C), 137.49 (C), 137.90 (C), 138.54 (CH), 138.77 (CH), 138.99 (C), 139.13 (C), 143.94 (C), 146.86 (CH). C (Methanol): 195 (80510), 234 (39105), 285 (2720), 330 (1465). D: 3500, 2970, 1470, 1355, 1170, 1110.
1c <sup>f)</sup>	A: 1.89-2.40 (ABCD, 4H, CH <sub>2</sub> ), 2.40 (s, 3H, CH <sub>3</sub> Tos), 3.07-3.64 (ABCD, 4H, CH <sub>2</sub> ), 3.44, 5.68 (d, 2H, CH <sub>2</sub> , J <sub>AB</sub> =13 Hz), 3.64, 4.61 (d, 2H, J <sub>AB</sub> =14 Hz), 4.08 (s, 1H, H <sub>i</sub> ), 4.30 (s, 1H, H <sub>i</sub> ), 5.00 (s, 1H, H <sub>i</sub> ), 5.93 (t, 1H, H <sub>i</sub> , J <sub>m</sub> =1.6 Hz), 7.1-7.9 (m, 10H, Ar-H). C (Methanol): 198 (39660), 225 (25900), 260 (5480), 290 (2790).
2a	A: 2.318 (s, 3H, CH <sub>3</sub> Tos), 3.512, 4.031 (d, 2H, CH <sub>2</sub> , J <sub>AB</sub> =12 Hz), 3.754, 6.272 (d, 2H, J <sub>AB</sub> =13.2 Hz), 4.60 (t, 1H, H <sub>i</sub> , J <sub>m</sub> =1.6 Hz), 4.80 (d, 1H, H <sub>i</sub> , J <sub>m</sub> =1.9 Hz), 7.0-7.05 (AA'BB', 2H, Ar-H), 7.40-7.68 (m, 7H, Ar-H), 7.86-7.93 (m, 2H, Ar-H), 8.236-8.310 (m, 1H, Ar-H). C (Dioxan): 208 (31905), 238 (36150), 285 (5500), 296 (5500), 307 (4560).
2b	A: 2.377 (s, 3H, CH <sub>3</sub> Tos), 3.263, 4.723 (d, 2H, CH <sub>2</sub> , J <sub>AB</sub> =12 Hz), 3.967, 5.431 (d, 2H, CH <sub>2</sub> , J <sub>AB</sub> =13 Hz), 4.583 (t, 1H, H <sub>i</sub> , J <sub>m</sub> =1.9 Hz), 4.711 (d, 1H, H <sub>i</sub> , J <sub>m</sub> =1.9 Hz), 7.178-8.058 (m, 12H). C: 205 (38295), 225 (29995), 240 (35654), 285 (5282), 296 (5094), 307 (4339).
3	A: 2.230 (s, 3H, CH <sub>3</sub> Tos), 3.554, 5.023 (d, 2H, CH <sub>2</sub> , J <sub>AB</sub> =12.5 Hz), 4.048, 6.559 (d, 2H, CH <sub>2</sub> , J <sub>AB</sub> =13.2 Hz), 4.074 (t, 1H, H <sub>i</sub> , J <sub>m</sub> =1.2 Hz), 5.311 (s, 1H, H <sub>i</sub> ), 6.98 (AA'BB', 2H, Tos-H), 7.50-7.61 (m, 4H, Ar-H), 7.769 (m, 1H, Ar-H), 8.00-8.509 (m, 7H, Pyren-H). C: 207 (44270), 253 (39200), 277 (25930), 290 (28330), 315 (6800), 330 (8900), 345 (19100), 362 (23780). D: 3510, 2970, 1610, 1470, 1350, 1170, 1105, 1050.
4 <sup>e)</sup>	A: 2.311 (s, 3H, CH <sub>3</sub> Tos), 3.30-3.49 (m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.33, 4.405 (d, 2H, J <sub>AB</sub> =13 Hz), 3.775, 6.31 (d, 2H, J <sub>AB</sub> =12.6 Hz), 4.43 (t, 1H, H <sub>i</sub> , J <sub>m</sub> =1.6 Hz), 5.005 (s, 1H, H <sub>i</sub> ), 7.09-8.195 (m, 12H, Ar-H). C: 205 (37840), 223 (33980), 270 (29455), 292 (13350), 303 (10370), 316 (10370), 347 (660). D: 3520, 2960, 1470, 1360, 1325, 1180, 1165, 1105.
5	A: 2.398 (s, 3H, CH <sub>3</sub> Tos), 2.708-3.202 (m, 8H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.042 (d, 1H, CH <sub>2</sub> , J <sub>AB</sub> =12.7 Hz), 3.514 (d, 1H, CH <sub>2</sub> , J <sub>AB</sub> =12.7 Hz), 4.224 (d, 1H, CH <sub>2</sub> , J <sub>AB</sub> =12.7 Hz), 4.467 (s, 1H, H <sub>i</sub> ), 5.014 (t, 1H, H <sub>i</sub> , J <sub>m</sub> =1.9 Hz), 5.750 (d, 1H, CH <sub>2</sub> , J <sub>AB</sub> =12.7 Hz), 7.067-7.801 (m, 10H, Ar-H). C: 205 (39330), 220 (31760), 227 (31330), 246 (20960), 278 (13610), 289 (14480), 301 (10160), 319 (3025).

<sup>a)</sup> 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>. — <sup>b)</sup> CDCl<sub>3</sub>. — <sup>c)</sup> λ [nm] (ε), in Dioxan. — <sup>d)</sup> (KBr) [cm<sup>-1</sup>]. — <sup>e)</sup> 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>. — <sup>f)</sup> 90 MHz, CDCl<sub>3</sub>.

*N*-(*p*-Tolylsulfonyl)-1-thia-12-aza[2](2,4)naphthalino[2]metacyclophan (**2a**) und *N*-(*p*-Tolylsulfonyl)-1-thia-12-aza[2](1,3)-naphthalino[2]metacyclophan (**2b**): Aus 1.57 g (5.00 mmol) 1,3-Bis-(brommethyl)naphthalin<sup>21)</sup>. Durch Flash-Chromatographie [R; **2a** 0.41, **2b** 0.38; SiO<sub>2</sub> 30–60 μm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigester (20:1)] erhält man ein Gemisch von **2a/2b**, das durch HPLC [Retentionszeiten: **2a** 24 min, **2b** 26 min; Knauer LiChrospher SiO<sub>2</sub> 100 10 μm; Säulendimension 250 × 30 mm, Eluent CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Toluol (20:1); Durchflußrate 4 ml/min; UV-Detektion bei 300 nm] getrennt wurde. Ausb. **2a** 151 mg (7%), **2b** 153 mg (7%); Schmp. **2a** 240–241 °C, **2b** 237–238 °C (Ethanol).

*N*-(*p*-Tolylsulfonyl)-1-thia-14-aza[2]metacyclo[2](1,3)-4,5,9,10-tetrahydropyrenophan (**5**): Aus 1.00 g (2.55 mmol) 1,3-Bis-(brommethyl)-4,5,9,10-tetrahydropyren, 0.71 g (2.55 mmol) 3-Mercapto-*N*-(*p*-tolylsulfonyl)anilin und 0.84 g (5.60 mmol) Caesium-

Tab. 7. Retentionszeiten (A)<sup>a)</sup>, CD-Werte (B)<sup>b)</sup>, Drehwerte (C)<sup>c)</sup> und Trennfaktoren α (D) der [2.2]Phane 1–5

(+)-1a	A: Bestimmung nicht möglich. - B: 242 (+13.6), 281 (+3.7), 303 (-0.9). - C: [α] <sub>302</sub> = +381, [α] <sub>365</sub> = +238, [α] <sub>436</sub> = +110, [α] <sub>546</sub> = +51, [α] <sub>578</sub> = +43 (ε=0.61 mg/ml, <i>n</i> -Butanol). - D: Bestimmung nicht möglich.
(-)-1a	A: Bestimmung nicht möglich. - B: 242 (-19.6), 281 (-3.9), 303 (-0.8). - C: [α] <sub>365</sub> = -259, [α] <sub>436</sub> = -124, [α] <sub>546</sub> = -61, [α] <sub>578</sub> = -54 (ε=0.48 mg/ml, <i>n</i> -Butanol).
(+)-1b	A: Bestimmung nicht möglich. - B: 241 (+12.6). - C: [α] <sub>365</sub> = +261, [α] <sub>436</sub> = +121, [α] <sub>546</sub> = +57, [α] <sub>578</sub> = +41 (ε=0.32 mg/ml, <i>n</i> -Butanol).
(-)-1b	A: Bestimmung nicht möglich. - B: Geringer Enantiomerenüberschuß, kein brauchbares Spektrum. - C: [α] <sub>302</sub> = -463, [α] <sub>365</sub> = -238, [α] <sub>436</sub> = -69, [α] <sub>546</sub> = -50, [α] <sub>578</sub> = -44 (ε=0.56 mg/ml, <i>n</i> -Butanol). - D: Bestimmung nicht möglich.
(+)-2a	A: 24. - B: 242 (+16.5), 285 (+2.5), 297 (+4.4), 305 (4.0). - C: [α] <sub>365</sub> = +380, [α] <sub>436</sub> = +152, [α] <sub>546</sub> = +66, [α] <sub>578</sub> = +38 (ε=0.29 mg/ml, <i>n</i> -Butanol). - D: 1.21.
(-)-2a	A: 26.5. B - 242 (-13.7), 286 (-2.1), 297 (-3.5), 306 (-2.8). - C: [α] <sub>365</sub> = -262, [α] <sub>436</sub> = -108, [α] <sub>546</sub> = -42, [α] <sub>578</sub> = -35 (ε=0.26 mg/ml, <i>n</i> -Butanol).
(+)-2b	A: 23. - B: 247 (+28.5), 286 (+5.9), 297 (+7.5), 305 (+6.0). - C: [α] <sub>365</sub> = +965, [α] <sub>436</sub> = +425, [α] <sub>546</sub> = +197, [α] <sub>578</sub> = +167 (ε=0.36 mg/ml, <i>n</i> -Butanol). - D: 1.25.
(-)-2b	A: 28. - B: 247 (-22.5), 286 (-4.9), 297 (-6.6), 305 (-5.2). - C: [α] <sub>365</sub> = -651, [α] <sub>436</sub> = -294, [α] <sub>546</sub> = -146, [α] <sub>578</sub> = -124 (ε=0.46 mg/ml, <i>n</i> -Butanol).
(+)-3	A: 36. - B: 243 (-8.5), 255 (+6.1), 277 (+6.0), 312 (+3.8), 328 (+5.2), 344 (+11.8), 361 (15.1), 383 (-0.6). - C: [α] <sub>365</sub> = 713, [α] <sub>436</sub> = 699, [α] <sub>546</sub> = 241, [α] <sub>578</sub> = 193 (ε=0.30 mg/ml, <i>n</i> -Butanol). - D: 1.38.
(-)-3	A: 28. - B: 243 (+3.9), 255 (-2.6), 277 (-2.4), 312 (-1.5), 327 (-2.2), 344 (-5.0), 361 (-6.6).
(+)-4	A: 33. - B, C: Geringer Enantiomerenüberschuß, Bestimmung nicht möglich. - D: 1.24.
(-)-4	A: 39. - B: 228 (-25.4), 265 (+32.4), 272 (+35.9), 293 (+18.4), 304 (+19.1), 316 (+23.6). - C: [α] <sub>365</sub> = +542, [α] <sub>436</sub> = +197, [α] <sub>546</sub> = +82, [α] <sub>578</sub> = +72 (ε=0.31 mg/ml, <i>n</i> -Butanol).
(+)-5	A: 36. - B: 252 (+25.8), 315 (+1.3). - C: [α] <sub>365</sub> = +485, [α] <sub>436</sub> = +235, [α] <sub>546</sub> = +113, [α] <sub>578</sub> = +84 (ε=0.35 mg/ml, <i>n</i> -Butanol). - D: 1.12.
(-)-5	A: 34. - B: 252 (-71.4). - C: [α] <sub>365</sub> = -272, [α] <sub>436</sub> = -141, [α] <sub>546</sub> = -81, [α] <sub>578</sub> = -69 (ε=0.32 mg/ml, <i>n</i> -Butanol).

<sup>a)</sup> [min]. — <sup>b)</sup> λ [nm] (Δε), in Dioxan. — <sup>c)</sup> 25 °C.

hydroxid. Ausb. 0.59 g (45%);  $R_f$  0.48 [SiO<sub>2</sub> 30–60  $\mu$ m, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Toluol (20:1)]; Schmp. 214–216 °C [Ethanol/H<sub>2</sub>O (5:1)].

*N*-(*p*-Tolylsulfonyl)-1-thia-14-aza[2]metacyclo[2](1,3)pyrenophan (**3**): Eine Lösung von 51 mg (0.10 mmol) **5** und 50 mg (0.22 mmol) 5,6-Dichlor-2,3-dicyanobenzochinon (DDQ) in 20 ml Benzol wird unter Argon 18 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert vom ausgefallenen Hydrochinon ab, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und arbeitet chromatographisch auf [ $R_f$  0.49; Flash-Chromatographie, SiO<sub>2</sub> 30–60  $\mu$ m, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Toluol (20:1)]. Ausb. 31 mg (61%); Schmp. 223–225 °C [Ethanol/Chloroform (2:1)].

*N*-(*p*-Tolylsulfonyl)-1-thia-14-aza[2]metacyclo[2](1,3)-9,10-dihydropyrenophan (**4**): Eine Lösung von 204 mg (0.40 mmol) **5** und 100 mg (0.44 mmol) DDQ in 80 ml Benzol wird unter Argon 18 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert vom ausgefallenen Hydrochinon ab, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab und arbeitet den Rückstand mit HPLC auf (Retentionszeit 8.6 min; LiChrosorb Si 60 7  $\mu$ m semipräparativ; Säulendimensionen 120  $\times$  12 mm; Eluent Toluol; Durchflußrate 2.5 ml/min; UV-Detektion bei 300 nm). Ausb. 15 mg (7.4%), Schmp. 237–239 °C [Zers., Ethanol/H<sub>2</sub>O (5:1)].

*Enantiomerentrennung der Phane 1–5*: Die Trennung erfolgte mittels HPLC an (+)-Poly(triphenylmethylmethacrylat)<sup>11</sup> (auf Kieselgel 10  $\mu$ m aufgezogen). Säulendimensionen: 250  $\times$  9.6 mm; Eluent *n*-Hexan/2-Propanol: **3** (4:1); **1b**, **2a**, **2b**, **4**, **5** (9:1); **1a** (100:1); Durchflußrate 0.7 ml/min (**1a**, **2a**: 0.4 ml/min); Arbeitsdruck 1000 psi (**1a**, **2a**: 400 psi, **5**: 800 psi); Detektion polarimetrisch bei  $\lambda$  = 302 nm und durch UV bei 254 nm. Alle Substanzen konnten lediglich angetrennt werden, bei **1a** und **1b** ist die Antrennung nur unter Zuhilfenahme des Durchflußpolarimeters möglich; bei den anderen Substanzen ist die Antrennung auch im UV sichtbar. Retentionszeiten, CD-Werte, Drehwerte und Trennfaktoren siehe Tab. 7.

*Bestimmung der Racemisierungsbarrieren*: Eine Probe des angereicherten (+)-Enantiomers der Verbindungen **1–5** in 2 ml 1-Butanol wird in einem Glasrohr eingeschmolzen 2–3 h auf 110 °C (**1a**: 125 °C) erhitzt. In Abständen von 20 min wird die Probe in einem Eisbad abgeschreckt und die Änderung des Drehwinkels  $\alpha$  bei Wellenlängen von 302, 365, 436, 546 und 578 nm bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstanten werden durch lineare Regression der Werte  $\ln \alpha$  vs.  $t$  ermittelt. Nach jedem Racemisierungsexperiment wurden die Proben dünnschichtchromatographisch mit einer nicht erhitzten Probe verglichen, um eine Veränderung der Drehwerte durch Zersetzung auszuschließen. Bei den Racemisierungsexperimenten wurde auf Konstanz der Konzentration geachtet, um eine objektive Veränderung des Drehwertes zu gewährleisten. Geschwindigkeitskonstanten und Racemisierungsbarrieren siehe Tab. 2.

#### CAS-Registry-Nummern

( $\pm$ )-**1a**: 122697-56-7 / (+)-**1a**: 122795-59-9 / (–)-**1a**: 122795-60-2 / ( $\pm$ )-**1b**: 122697-57-8 / (+)-**1b**: 122795-61-3 / (–)-**1b**: 122795-62-4 / ( $\pm$ )-**1c**: 122697-58-9 / ( $\pm$ )-**1c**: CH<sub>3</sub>OH: 122795-63-5 / ( $\pm$ )-**2a**: 122697-59-0 / (+)-**2a**: 122697-63-6 / (–)-**2a**: 122697-64-7 / ( $\pm$ )-**2b**: 122722-08-1 / (+)-**2b**: 122697-65-8 / (–)-**2b**: 122697-66-9 / ( $\pm$ )-**3**: 122697-60-3 / (+)-**3**: 122697-67-0 / (–)-**3**: 122697-68-1 / ( $\pm$ )-**4**: 122697-61-4 / (+)-**4**: 122697-69-2 / (–)-**4**: 122697-70-5 / ( $\pm$ )-**5**: 122697-62-5 / (+)-**5**: 122697-71-6 / (–)-**5**: 122697-72-7 / **6**: 40933-68-4 / **7**: 122676-17-9 / **8a**: 40933-70-8 / **8b**: 51657-11-5 / **9**: 120697-

85-0 / 3-Mercaptophenol: 40248-84-8 / *N*-Tolylsulfonyl-3-mercaptoanilin: 90970-23-3 / 1,3-Bis(brommethyl)naphthalin: 36015-77-7 / 1,5-Bis(chlormethyl)-2,4-dimethylbenzol: 1585-15-5 / 1,3-Bis(mercaptomethyl)benzol: 41563-69-3

- D. Krois, E. Langer, H. Lehner, *Tetrahedron* **1980**, 1345; H. Lehner, H. Paulus, K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **112** (1981) 511; K.-H. Duchêne, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **97** (1985) 866; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 885; K. J. Przybilla, F. Vögtle, M. Nieger, S. Franken, *Angew. Chem.* **100** (1988) 987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 976; F. Vögtle, K. J. Przybilla, A. Mannschreck, N. Pustet, P. Büllsbach, H. Reuter, H. Puff, *Chem. Ber.* **121** (1988) 823; S. Billen, F. Vögtle, *ibid.* **122** (1989) 1113; N. E. Blank, M. W. Haenel, *ibid.* **116** (1983) 827; **114** (1981) 1520; H. A. Staab, R. G. H. Kirrstetter, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 886; V. Buss, M. Klein, *Chem. Ber.* **121** (1988) 89.
- F. Vögtle, K. Mittelbach, J. Struck, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 65.
- Zur Frage der Helicität von in den Brücken unsymmetrisch substituierten Phanen siehe: K. Meurer, F. Vögtle, A. Mannschreck, G. Stühler, H. Puff, A. Roloff, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 3484.
- A. Ostrowicki, F. Vögtle, *Synthesis* **1988**, 1003.
- Auch helicale, im Zehnringinneren substituierte [2.2]Cyclophane **I** (z. B. R = Ph, tBu, CO<sub>2</sub>Me) sind nach dieser Methode erstmals erhältlich: F. Vögtle, A. Ostrowicki, P. Knops, unveröffentlicht.
- T. Umemoto, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 593; T. Umemoto, T. Otsubo, S. Misumi, *ibid.* **1974**, 1573; D. Kamp, V. Boekelheide, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 3470; T. Otsubo, D. Stusche, V. Boekelheide, *ibid.* **43** (1978) 3466.
- T. Umemoto, T. Kawashima, Y. Sakata, S. Misumi, *Chem. Lett.* **1975**, 837; T. Umemoto, T. Kawashima, Y. Sakata, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 463; N. Kannen, T. Umemoto, T. Otsubo, S. Misumi, *ibid.* **1973**, 4537; N. Kannen, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49** (1976) 3203.
- Zur Verwendung der Präfixe „Up-up“ bzw. „Up-down“ vgl. S. Misumi, T. Otsubo, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 251.
- <sup>9a</sup>) H. Lehner, *Monatsh. Chem.* **107** (1976) 565. — <sup>9b</sup>) H. Keller, Ch. Krieger, E. Langer, H. Lehner, *Monatsh. Chem.* **107** (1976) 1281.
- H. Iwamura, H. Kihara, S. Misumi, Y. Sakata, T. Umemoto, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 615; H. Iwamura, H. Kihara, S. Misumi, Y. Sakata, T. Umemoto, *Tetrahedron* **34** (1978) 3427. — Y. Okamoto, K. Hatano, R. Aburatami, K. Hatada, *Chem. Lett.* **1989**, 715.
- Y. Okamoto, S. Honda, I. Okamoto, H. Yuki, S. Murata, R. Noyori, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6971.
- Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-75114 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-53872 und CSD-320013, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- G. M. Sheldrick, *An Integrated System for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*, Göttingen 1978; G. M. Sheldrick, *SHELXTL User Manual*, Nicolet XRD Corp., Fremont/California 1981.
- <sup>14a</sup>) G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, Göttingen 1986. — <sup>14b</sup>) G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- R. Hundt, KPLLOT, *Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen*, Bonn 1979.
- E. Keller, SCHAKAL, *Programm zum Zeichnen von Kugelstab- und Kalottenmodellen*, Freiburg 1979; bearbeitet von A. Ostrowicki, Bonn 1986.
- Hersteller Normag, Otto Fritz GmbH, 6238 Hofheim/Taunus.
- J. von Braun, J. Nelles, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **67** (1934) 1094.
- R. H. Mitchell, T. Otsubo, V. Boekelheide, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 219.
- Org. Synth.*, Coll. Vol. III (1955) 176; X. A. Dominguez, I. C. Lopez, R. Franco, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 1625.
- S. A. Sherrod, R. L. da Costa, R. A. Barnes, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **49** (1974) 1565.

[197/89]

# Die Thermolyse oxidierter 1,3-Dithiolane: Ein neuer Syntheseweg für Thiocarbonyl-Verbindungen und Sulfine

Bernhard Schuler und Wolfgang Sundermeyer\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 28. Juni 1989

**Key Words:** 1,3-Dithiolane S-oxides, trifluoromethyl-substituted / Trifluoroacetaldehyde / Thioketones, Diels-Alder adducts of / Sulfines, Diels-Alder adducts of

## Thermolysis of Oxidized 1,3-Dithiolanes: A New Route for the Synthesis of Thiocarbonyl Compounds and Sulfines

CF<sub>3</sub>-substituted 1,3-dithiolanes **3a–c** could be synthesized and subsequently oxidized to the 1,3-dithiolane 1-oxides **4b,c**, 1,1-dioxides **5a–c** and 1,1,3,3-tetroxide **6b**. The thioketones CF<sub>3</sub>(R)C=S (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, **9a**; CH<sub>3</sub>, **9b**) and the trifluorothioacetaldehyde (**9c**) could be obtained in good yields by flash vacuum pyrolysis of **5a–c**. By further oxidation of **5a–c** the 1,3-

dithiolane 1,1,3-trioxides were formed, and by their pyrolysis the sulfines CF<sub>3</sub>(R)C=SO (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, **10a**; CH<sub>3</sub>, **10b**) were prepared. A unique rearrangement of **7b** led to the 1,4-dithiane 1,1,4-trioxide **8b**. Various Diels-Alder adducts were synthesized for chemical proof of the existence of **9a–c** and **10a,b**, and stereochemical considerations are presented.

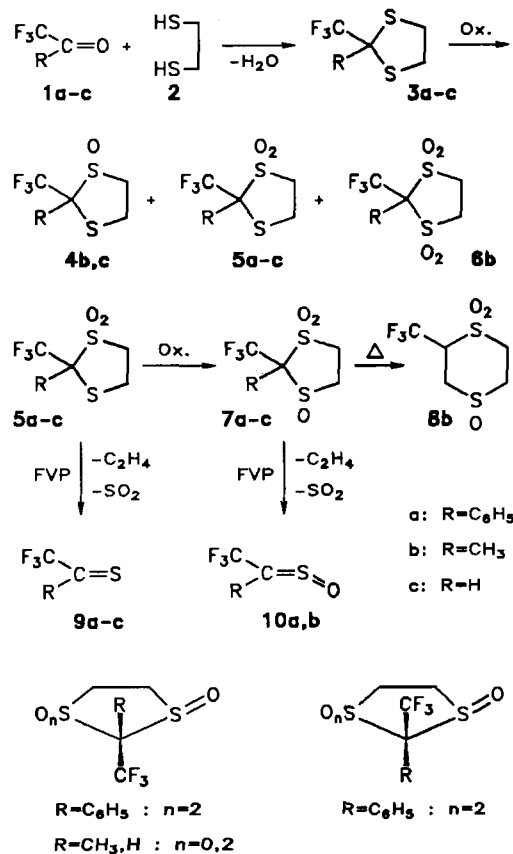
Halogen- bzw. Perhalogenalkyl-substituierte Thiocarbonyl-Verbindungen und Sulfine eignen sich aufgrund ihrer reaktiven CS-Doppelbindung zum Aufbau teilhalogener Heterocyclen, Alicyclen und Polymerer. Bisher haben wir uns mit der Darstellung und den Eigenschaften von Vertretern dieser Verbindungsklassen befaßt, die ausschließlich CF<sub>3</sub>- bzw. Halogen-substituiert waren<sup>1)</sup>. Wir suchten nun einen allgemein anwendbaren Syntheseweg für Thiocarbonyl-Verbindungen und Sulfine, die eine CF<sub>3</sub>-Gruppe und einen Wasserstoff-haltigen Rest tragen. Die meisten bekannten Strategien zum Aufbau CS-ungesättigter Verbindungen<sup>2,3)</sup> erwiesen sich als ungeeignet zur Herstellung CF<sub>3</sub>-substituierter Vertreter, da die benötigten Vorstufen entweder schwierig bzw. gar nicht zugänglich sind oder nicht in der erwarteten Weise reagieren. In jüngster Zeit wurde eine neue Synthesemethode für Thioketone durch Spaltung von 1,3-Dithiolan-1,1-dioxiden bekannt<sup>4,5)</sup>, die in einem Falle auch die Darstellung eines Sulfins (Diphenylsulfins) aus einem 1,3-Dithiolan-1,1,3-trioxid ermöglichte<sup>6)</sup>. Eine Übertragung dieser Reaktion auf oxidierte mono-CF<sub>3</sub>-substituierte 1,3-Dithiolane sollte die gewünschten Verbindungen zugänglich machen.

### Synthese der 1,3-Dithiolane und der oxidierten 1,3-Dithiolane

Durch Umsetzung der aus Trifluoressigsäure zugänglichen Carbonyl-Verbindungen **1a–c**<sup>7,8)</sup> mit 1,2-Ethandithiol (**2**) in Chloroform in Anwesenheit von Et<sub>2</sub>O–BF<sub>3</sub> als Dehydratisierungsmittel<sup>9)</sup> erhält man die 1,3-Dithiolane **3a–c**. **1c** wird dabei nicht direkt eingesetzt, sondern durch einen Überschuß an Et<sub>2</sub>O–BF<sub>3</sub> „in situ“ aus seinem Hydrat erzeugt.

Die Oxidation mit Kaliumpermanganat in einem heterogenen System in Anwesenheit von 18-Krone-6 als Phasentransferkatalysator liefert direkt die 1,3-Dithiolan-1,1-dioxide **5a–c**. Mechanistisch scheint die Oxidation über die 1,3-Dithiolan-1-oxide abzulaufen, die sich für R = CH<sub>3</sub> und H als Nebenprodukte **4b,c** isolieren bzw. nachweisen lassen. Aus diesen 1-Oxiden entstehen dann deshalb bevorzugt die

1,1-Dioxide, weil Sulfoxid-Gruppen von Kaliumpermanganat in der Regel rascher oxidiert werden als Sulfid-Gruppen<sup>10)</sup>. Einen Beleg für den zweistufigen Mechanismus stellt die Tatsache dar, daß die KMnO<sub>4</sub>-Oxidation von **4b** zu **5b** mit 75proz. Ausbeute verläuft. Als weiteres Nebenprodukt der Oxidation von **3b** tritt das 1,3-Dithiolan-



1,1,3,3-tetroxid **6b** auf. Die Trennung der einzelnen Oxide erfolgte destillativ bzw. säulenchromatographisch.

**5a,b** lieferten mit *m*-Chlorperbenzoesäure die 1,3-Dithiolan-1,1,3-trioxide **7a,b** in guten Ausbeuten. Das 2-Trifluormethyl-1,3-dithiolan-1,1,3-trioxid (**7c**) konnte trotz Variation des Oxidationsmittels nur  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden [ $\delta(\text{CDCl}_3) = -60.6$  (d,  $^3J_{\text{H,F}} = 8.6$  Hz)]. Bei der Aufarbeitung trat stets Zersetzung ein.

### Stereochemie der 1,3-Dithiolan-1-oxide bzw. -1,1,3-trioxide

Die synthetisierten 1,3-Dithiolan-1-oxide **4b,c** und -1,1,3-trioxide **7a,b** enthalten zwei Chiralitätszentren: das C-Atom 2 und die Sulfoxid-Gruppe. Sie sollten daher in Form zweier Diastereomeren auftreten, die sich im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum unterscheiden lassen sollten. Im Falle des **7a** konnten beide Isomere im Verhältnis 6:4 isoliert werden. **4b,c** und **7b** fallen dagegen nur als ein Isomer an. Die Erklärung für diese unerwartete Diastereoselektivität liegt in der unterschiedlichen sterischen Abschirmung der beiden Angriffsrichtungen auf den Dithiolan-Ring begründet. Verläuft nämlich die Oxidation eines Schwefel-Atoms unter sterischer Kontrolle, wird das Sulfoxid-Isomer bevorzugt gebildet, das das Sauerstoff-Atom auf der weniger abgeschirmten Seite des Schwefel-Atoms trägt<sup>11</sup>. Dieser Effekt tritt jedoch nur dann ausgeprägt in Erscheinung, wenn die eine Angriffsrichtung sehr stark sterisch blockiert (*tert*-Butyl- oder Aryl-Gruppe) und die andere ungehindert zugänglich ist (H-Atom)<sup>12</sup>. Da ein H/F-Austausch in organischen Molekülen aufgrund der ähnlichen van-der-Waals-Radien ( $r_{\text{H}} = 120$  pm,  $r_{\text{F}} = 135$  pm)<sup>13</sup> im allgemeinen als eine „isogeometrische Transformation“ angesehen wird<sup>14</sup>), sollten in den betrachteten Fällen eigentlich beide Diastereomere gebildet werden. Offenbar bewirkt aber die elektrostatische Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren der  $\text{CF}_3$ -Gruppe und des Oxidationsmittels ( $\text{KMnO}_4$  bzw. *m*-Chlorperbenzoesäure), daß der oxidative Angriff auf den Dithiolan-Ring von der Seite der  $\text{CF}_3$ -Gruppe her kinetisch stark gehemmt ist. Erst für  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  wird die Geschwindigkeit der Oxidation für beide Ringseiten vergleichbar. Der sterische Anspruch der  $\text{CF}_3$ -Gruppe ist offensichtlich in bezug auf die Oxidation eines  $\beta$ -Schwefel-Atoms eher mit einer Phenyl- als mit einer Methyl-Gruppe vergleichbar.

### Die Thermolyse oxidierter 1,3-Dithiolane zur Synthese von Thiocarbonyl-Verbindungen und Sulfinen

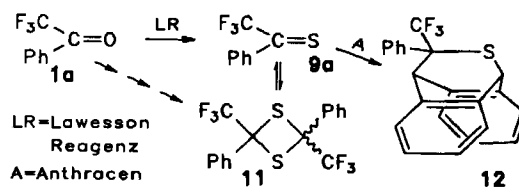
Zu unserer Enttäuschung schlugen alle Versuche fehl, die mono- $\text{CF}_3$ -substituierten Thiocarbonyl-Verbindungen und Sulfinen durch Deprotonierung und [2 + 3]-Cycloreversion gemäß Lit.<sup>6</sup> aus den zugrundeliegenden oxidierten 1,3-Dithiolanen zu erzeugen.

Bei genauerer Betrachtung der 1,3-Dithiolane **5a–c** und **7a,b** erkennt man aber, daß sie formal aus  $\text{SO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  und der CS-ungesättigten Verbindung bestehen. Da  $\text{SO}_2$  das bei hohen Temperaturen stabilste S-Oxid darstellt und  $\text{C}_2\text{H}_4$  bei Crackprozessen aus höheren Kohlenwasserstoffen entsteht, sollten aus den oxidierten 1,3-Dithiolanen bei thermischer Belastung bevorzugt diese Bruchstücke entstehen. Tatsäch-

lich zerfallen **5a–c** und **7a,b** ab  $550^\circ\text{C}$  unter Bildung der Thiocarbonyl-Verbindungen **9a–c** und Sulfinen **10a,b** in Ausbeuten von 53 bis 80%. Die Thermolyse der 1,3-Dithiolan-1,1-dioxide bzw. -1,1,3-trioxide eröffnet somit einen neuen Weg zur Synthese CS-ungesättigter Systeme. Da die oxidierten 1,3-Dithiolane aus den Carbonyl-Verbindungen synthetisiert werden können, stellt diese Methode eine Möglichkeit zur Überführung von CO- in CS- bzw. CSO-Gruppen dar. Die schwerflüchtigen Edukte wurden zur Erhöhung ihres Dampfdrucks mit einem Ölbad auf Temperaturen von  $80$  bis  $140^\circ\text{C}$  erhitzt und mit Hilfe eines  $\text{N}_2$ -Stromes in die Thermolysezone übergeführt.

Das tiefblaue  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluorothioacetophenon (**9a**) dimerisiert schon bei tiefen Temperaturen zu dem farblosen 1,3-Dithietan **11**<sup>15</sup>. Die Dimerisierung findet in Lösung so langsam statt, daß die NMR-Daten von **9a** aufgenommen werden konnten. **11** läßt sich präparativ nicht direkt aus **1a** durch Thionierung mit Lawesson-Reagenz erzeugen. Die tiefblaue Farbe der Reaktionslösung bei  $110^\circ\text{C}$  deutet zwar auf das Entstehen von **9a** hin, nach dem Abkühlen konnte **11** jedoch nur als eines von vielen Reaktionsprodukten  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Durch Zusatz von Anthracen als thermisch stabilem Abfänger gelang es aber, **9a** unter Bildung des Diels-Alder-Adduktes **12** als Hauptprodukt der Thionierung nachzuweisen.

**12** konnte auch aus **11** und Anthracen in DMF bei Anwesenheit von KF erhalten werden. Offenbar stellt sich – wie im Falle des Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietans<sup>16,17</sup> – durch einen primären Angriff des „nackten“ Fluorid-Ions auf den elektrophilen Schwefel und nachfolgender Ringöffnung ein Gleichgewicht zwischen **9a** und **11** ein, dem das freie Thioketon durch die Cycloaddition an Anthracen ständig entzogen wird. Die Reaktion läuft allerdings im Vergleich zu der gleichartigen Umsetzung des Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietans<sup>18</sup> selbst bei höheren Temperaturen langsamer ab, da durch den Ersatz zweier mit einem starken –I-Effekt behafteter  $\text{CF}_3$ -Gruppen durch Phenyl-Gruppen die Elektrophilie der S-Atome herabgesetzt wird.



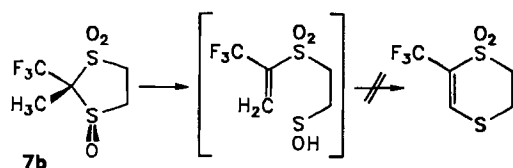
Trifluormethylphenylsulfin (**10a**) erhält man nach der Aufarbeitung der Thermolyseprodukte von **7a** als gelb fluoreszierende, stechend riechende Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur stabil ist und sich erst ab  $130^\circ\text{C}$  unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung zu zersetzen beginnt. Trotz des Einsatzes des Diastereomeregemisches von **7a** konnte nur das (*E*)-Isomer nachgewiesen werden (vgl. unten). In der Pyrolysezone erfolgt anscheinend über angeregte und radikalische Zwischenstufen eine rasche Bildung der thermodynamisch stabilsten Form.

Das tiefrosafarbene 1,1,1-Trifluorothioacetone (**9b**) polymerisiert bereits bei Temperaturen unter  $-78^\circ\text{C}$  zu einer



farblosen plastischen Masse<sup>15</sup>). In stark verdünnter Lösung ist **9b** etwas stabiler, so daß es auch in diesem Falle bei raschem Arbeiten gelingt, die NMR-Spektren aufzunehmen. Aus dem Polymeren läßt sich im Hochvakuum bei 130–190 °C das Monomere zurückgewinnen.

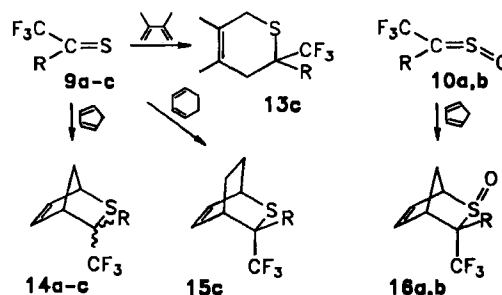
Die Thermolysebedingungen für **7b** müssen besonders exakt eingehalten werden. Erhitzt man nämlich **7b** zur Erhöhung seines Dampfdrucks im Eduktkolben auf über 90 °C, so findet langsam eine Umlagerung zu **8b** statt. Bei 120 °C läuft sie innerhalb weniger Stunden quantitativ ab. **8b** ist unter den Thermolysebedingungen nicht flüchtig. Die Umlagerung eines 1,3-Dithiolan-1,1,3-trioxids in ein 1,4-Dithian-1,1,4-trioxid ist unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben worden. Bekannt ist lediglich die Umlagerung von 1,3-Dithiolan-1-oxiden zu 1,4-Dihydrodithiin-Verbindungen in DMSO bei 100 °C<sup>12</sup>). Der dort beschriebene Mechanismus könnte im Falle von **7b** zunächst in ähnlicher Weise unter Ringöffnung ablaufen. Dieser Reaktionsschritt kann nur stattfinden, wenn die Methyl-Gruppe *cis* zur Sulfoxid-Gruppe steht, und stellt daher einen Beleg für die Konstitution von **7b** dar. Es findet dann aber nach dem Ringschluß zum 6-Ring keine H<sup>+</sup>-katalysierte H<sub>2</sub>O-Abspaltung zum Dihydrodithiin statt, sondern die Wanderung eines Protons. Dieser streng intramolekulare Mechanismus erklärt, daß die Umlagerung auch ohne Lösungsmittel stattfinden kann.



Unterhalb von 90 °C ist **7b** langzeitstabil, so daß die Thermolyse zum Trifluormethylmethylsulfon (**10b**) unter den beschriebenen experimentellen Bedingungen gelingt. **10b** ist eine übelriechende farblose Flüssigkeit, die sich bei Raumtemperatur im Laufe einiger Wochen auf dem für Sulfine typischen Wege<sup>19</sup>) unter S-Abspaltung und Bildung der zugrundeliegenden Carbonyl-Verbindung **1a** zersetzt. Bei –30 °C ist **10b** monatelang stabil. Um **10b** analysenrein zu erhalten, muß man es zur Abtrennung anderer leichtflüchtiger Verunreinigungen in sein Anthracen-Addukt überführen. Da **10b** aber nur bis zu einem Gleichgewicht mit Anthracen reagiert, muß man letzteres in zehnfachem Überschuß einsetzen. Von dem nichtflüchtigen Anthracen-/Anthracen-Addukt-Gemisch werden die Verunreinigungen im Hochvakuum abgezogen. Das analysenreine **10b** kann dann durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion aus dem Addukt gewonnen werden.

Thioaldehyde sind im Gegensatz zu den Thioketonen wesentlich weniger beständig und schwieriger zugänglich. Erst in jüngster Zeit gelang die Synthese einiger sterisch oder elektronisch stabilisierter Vertreter. Einfache Thioaldehyde zeichnen sich durch ihre starke Tendenz zur Oligomerisierung bzw. Polymerisation aus<sup>2</sup>). Als besonders polymerisationsfreudig erwies sich der Trifluorothioacetaldehyd (**9c**). Auf seine mögliche Existenz konnte bisher nur aufgrund eines analysengleichen Polymeren geschlossen werden<sup>20</sup>).

Uns gelang nun sowohl der physikalisch-chemische als auch der chemische Nachweis dieser hochreaktiven Verbindung<sup>21</sup>). Durch direkte Kopplung der Thermolyseapparatur mit einem Massenspektrometer konnten die Thermolysebedingungen für **5c** optimiert und das Massenspektrum von **9c** erhalten werden. Dabei stellte sich heraus, daß selbst bei Thermolysetemperaturen von bis zu 900 °C noch keine Zersetzungsprodukte des Trifluorothioacetaldehyds (**9c**) auftreten. Durch Ausfrieren der Thermolyseprodukte in einer Argon-Matrix bei 10 K konnte auch ein IR-Spektrum von **9c** gewonnen werden. Bei einer einstündigen Bestrahlung der Matrix mit UV-Licht ( $\lambda < 240$  nm) veränderte sich dieses Spektrum nicht. Der großen Stabilität von isoliert vorliegendem **9c** steht sein Verhalten in kondensierter Phase gegenüber. Bereits bei –196 °C polymerisiert das tiefrosafarbene **9c** in fester Phase innerhalb weniger Minuten zu einer farblosen plastischen Masse. Um den extrem labilen Trifluorothioacetaldehyd (**9c**) auch chemisch nachzuweisen, mußten die Thermolysegase direkt in eine auf –78 °C gekühlte Lösung eines Abfängers in Dichlormethan eingeleitet werden. Trotz der in dieser Lösung dadurch erreichten niedrigen stationären Konzentration von **9c** konnte praktisch nur polymeres Material isoliert werden. Erst wenn man die offensichtlich über radikalische Zwischenstufen ablaufende Polymerisation durch Zusatz von Radikalfängern unterdrückt, erhält man die Cycloaddukte **13c**, **14c** und **15c** in guten Ausbeuten.



### Die Stereochemie der Cyclopentadien-Addukte der Thiocarbonyl-Verbindungen

Durch Reaktion von **9a, b** mit Cyclopentadien wurden die Diels-Alder-Addukte **14a, b** als farblose Flüssigkeiten erhalten. Zu den bei –196 °C in einer Kühlfalle ausgefrorenen Thermolysegasen wurden Dichlormethan und die molare Menge frisch destilliertes Cyclopentadien kondensiert, dann wurde auf –78 °C erwärmt. Die Reaktion läuft bei dieser Temperatur innerhalb weniger Minuten ab, erkenntlich an dem Verschwinden der intensiven Farbe der Thiocarbonyl-Verbindungen.

**14a–c** fallen als eine Mischung aus *exo*- und *endo*-Produkt an, die sich anhand der <sup>19</sup>F-NMR-Verschiebungen unterscheiden lassen.

**14a:**  $\delta(\text{CDCl}_3) = -64.8$  (80%),  $-66.6$  (20%)

**14b:**  $\delta(\text{CDCl}_3) = -68.4$  (90%),  $-69.8$  (10%)

**14c:**  $\delta(\text{CDCl}_3) = -65.4$  (95%),  $-66.6$  (5%)

Es überwiegt stets das Produkt mit der größeren Tieffeldverschiebung; d. h., daß in allen Fällen das gleiche Isomer bevorzugt gebildet wird. Die Zuordnung der NMR-Signale zu den Isomeren erfolgte über **14a**. Die in den Cyclopentadien-Addukten von Thiocarbonyl-Verbindungen vorhandenen olefinischen Protonen am C-5 bzw. C-6 besitzen in vergleichbaren Verbindungen chemische Verschiebungen von  $\delta > 6$ <sup>22,23</sup>. Das Isomer, das im Falle von **14a** in geringerem Maße entsteht, zeigt nun für eines dieser Protonen eine unerwartete Hochfeldverschiebung von  $\delta = 5.67$ . Dies kann nur in der Weise gedeutet werden, daß sich in diesem Isomer die Phenyl-Gruppe in *endo*-Position befindet, das Proton an C-5 über dem aromatischen Ring liegt und dadurch abgeschirmt wird. **14a–c** entstehen demnach überwiegend in Form der Isomeren, die die CF<sub>3</sub>-Gruppe in *endo*-Position tragen. Dieser Befund deckt sich mit dem einer kürzlich erschienenen Publikation über die Stereochemie von Cyclopentadien-Addukten von Thioaldehyden. Es bildet sich in einer kinetisch kontrollierten Reaktion stets bevorzugt das Isomer, das die sterisch anspruchsvollere Gruppe in *endo*-Position trägt. In dem zum *endo*-Isomer führenden Übergangszustand liegt nämlich diese Gruppe unter dem Cyclopentadien-Ring und wechselwirkt nicht in energetisch ungünstiger Weise mit den aus der Ringebene herausragenden Methylen-Protonen<sup>23</sup>. Bei der Reaktion mit 1,3-Cyclohexadien führt die Anwesenheit einer weiteren Methylen-Gruppe zu einer Verstärkung dieses Effektes<sup>23</sup>, so daß **15c** nur noch als *endo*-Isomer isoliert werden konnte.

#### Stereochemie der Sulfine und der Sulfin–Cyclopentadien-Addukte

Aufgrund des am Schwefel-Atom lokalisierten freien Elektronenpaars können Sulfine in Form zweier Isomere auftreten, die sich im allgemeinen NMR-spektroskopisch unterscheiden und zuordnen lassen<sup>24</sup>. Im Falle der Sulfine **10a, b** konnte jedoch jeweils nur ein Isomer isoliert werden, dessen Konstitution mit Hilfe der Cyclopentadien-Addukte geklärt werden konnte.

Die Verbindungen **10a, b** reagieren mit frisch destilliertem Cyclopentadien innerhalb einiger Stunden bei Raumtemperatur zu den Diels-Alder-Addukten **16a, b** ab. Durch Umkristallisation erhält man **16b** in Form farbloser Kristalle, die einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterworfen wurden. In **16b** befinden sich demnach sowohl die SO- als auch die CF<sub>3</sub>-Gruppe in *exo*-Position<sup>25</sup>. Da für Diels-Alder-Reaktionen mit Sulfinen das *cis*-Prinzip gilt<sup>26</sup> – die Konstitution der Edukte bleibt im Produkt erhalten – muß **10b** als (*E*)-Isomer vorgelegen haben. Die Konstitution von **16a** läßt sich NMR-spektroskopisch belegen. Zum einen muß sich die Phenyl-Gruppe in *exo*-Position befinden, da die für eine *endo*-Phenyl-Gruppe erwartete Hochfeldverschiebung des olefinischen Protons an C-5 ausbleibt (s. oben). Anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebung der Protonen der Methylen-Brücke läßt sich zeigen, daß aber auch die SO-Gruppe *exo* stehen muß. Die Sulfoxid-Gruppe besitzt nämlich NMR-spektroskopisch einen Anisotropie-Effekt: Protonen, die sich über der SO-Bindung befinden, werden entschirmt<sup>27</sup>. Steht die Sulfoxid-Gruppe eines Sulfin–Cyclopentadien-

Adduktes in *exo*-Stellung, liegen die Protonen der Methylen-Brücke in diesem räumlichen Bereich und werden zu tieferem Feld verschoben. Eine *endo*-ständige SO-Gruppe hat dagegen im Vergleich zu der unoxidierten Verbindung (Thioketon–Cyclopentadien-Addukt) keinen Einfluß auf die Signallage dieser H-Atome<sup>26,28</sup>. Für **16a** beträgt die Differenz der Verschiebung der Methylen-Protonen im Vergleich zu **14a** 0.81 ppm (Differenz **16b/14b**: 0.47 bzw. 0.78 ppm für die in diesem Falle unterscheidbaren Methylen-Protonen). Damit ist neben der Konstitution von **16a** auch die Konstitution von **10a** festgelegt [(*E*)-Isomer].

Herrn Dr. R. Geist danken wir für die massenspektrometrischen Messungen, Herrn Dr. H. Pritzkow für eine Röntgenstrukturbestimmung und Herrn Dr. W. Sander für die Matrix-IR-Aufnahmen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Fonds der Chemischen Industrie stellten Sachmittel, die BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG Chemikalien dankenswerterweise zur Verfügung.

#### Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 457. – NMR (interner Standard: TMS für <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C, CFCl<sub>3</sub> für <sup>19</sup>F): Jeol FX90Q. – MS: Varian MAT CH 7 und Vacuum Generators VG 7070 H Micromass. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen bzw. Mikroanalytik der Chemischen Institute der Universität Heidelberg. – Schmelz- und Siedepunkte: unkorrigiert.

*Pyrolyseapparatur*: Es wurde ein Pyrolyseofen Heraeus B/A 1,7/16 mit einem Eisen/Konstantan-Thermoelement und Temp.-Regelung verwendet. Als Pyrolyserohr wurde ein 30 cm langes Quarzrohr mit einem Durchmesser von 1 cm eingesetzt. Mit Hilfe eines Ölbadens wurden die Edukte in einem Kolben mit eingeschmolzenem Gaseinleitungsrohr aufgeheizt und mit Hilfe eines regelbaren N<sub>2</sub>-Stromes in die Pyrolysezone übergeführt. Die Produkte wurden in einer auf –196 °C gehaltenen Kühlfalle ausgefroren; im Falle der Abfangexperimente von **9c** wurden sie direkt in eine auf –78 °C gehaltene Lösung des Abfängers eingeleitet. Die Pyrolysebedingungen werden bei den Synthesvorschriften wie folgt angegeben: (Edukttemp./Pyrolysetemp./N<sub>2</sub>-Druck).

*2-Phenyl-2-trifluormethyl-1,3-dithiolan (3a)*: Zu 600 ml Chloroform werden 90.5 g (0.52 mol) **1a**, 63.2 g (0.67 mol) **2** und 150 ml Et<sub>2</sub>O–BF<sub>3</sub> gegeben. Man erhitzt die Reaktionsmischung 7 h auf 70 °C und versetzt sie nach dem Abkühlen mit 500 ml Wasser. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10proz. wäßriger NaOH ausgeschüttelt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Man kristallisiert aus möglichst wenig Cyclohexan um; 125.0 g (96%) farblose Nadeln mit Schmp. 57 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1232 \text{ cm}^{-1}$ , 1145, 709. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 250 (55) [M<sup>+</sup>], 181 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.47$  (m, 4H), 7.34 (m, 3H), 7.58 (m, 2H). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -71.7$  (s). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 40.1$  (s), 73.4 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 29 Hz), 126.5 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 281 Hz), 127.8 (s), 128.7 (s), 128.9 (s), 136.5 (s).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (250.3) Ber. C 47.99 H 3.62 F 22.8 S 25.62  
Gef. C 48.15 H 3.63 F 23.0 S 25.68

*2-Methyl-2-trifluormethyl-1,3-dithiolan (3b)*: 132.6 g (1.18 mol) **1b** und 157.9 g (1.68 mol) **2** werden bei 0 °C zu 1000 ml Chloroform gegeben. Es werden 500 ml Et<sub>2</sub>O–BF<sub>3</sub> so zugetropft, daß die Temperatur 10 °C nicht übersteigt. Man erwärmt die Reaktionsmischung rasch auf 60 °C, hält 12 h bei dieser Temp. und setzt nach

dem Abkühlen 1000 ml Wasser zu. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10proz. wäßriger NaOH ausgeschüttelt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat entfernt man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Die Destillation über eine Vigreux-Kolonnen liefert 164.1 g (74%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 62°C (25 Torr). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1265 cm<sup>-1</sup>, 1185, 1152, 1086. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 188 (70) [M<sup>+</sup>], 119 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.84 (m, 3H), 3.39 (q, <sup>5</sup>J<sub>H,F</sub> = 1 Hz, 4H). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -75.6 (q, <sup>5</sup>J<sub>H,F</sub> = 1 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 24.2 (s), 40.5 (s), 65.6 (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 29 Hz), 127.3 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 280 Hz).

C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>F<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (188.2) Ber. C 31.90 H 3.75 F 30.3 S 34.07  
Gef. C 32.01 H 3.76 F 30.0 S 34.20

**2-Trifluormethyl-1,3-dithiolan (3c):** 76.0 g (0.65 mol) Trifluoracetaldehyd-hydrat und 61.6 g (0.65 mol) **2** werden in 400 ml Chloroform vorgelegt. Unter Kühlung tropft man 250 ml Et<sub>2</sub>O–BF<sub>3</sub> bei 20°C zu. Man erhitzt die Reaktionsmischung 4 h auf 60°C und versetzt nach dem Abkühlen mit 500 ml Wasser. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10proz. wäßriger NaOH ausgeschüttelt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat entfernt man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Die Destillation über eine Vigreux-Kolonnen liefert 68.7 g (61%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 60°C (20 Torr). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1312 cm<sup>-1</sup>, 1261, 1163, 1113. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 174 (82) [M<sup>+</sup>], 105 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.30 (q, <sup>5</sup>J<sub>H,F</sub> = 1 Hz, 4H), 4.75 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 7.5 Hz, 1H). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -72.2 (dp, <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 7.5 Hz, <sup>5</sup>J<sub>H,F</sub> = 1 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 38.5 (s), 52.7 (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 32 Hz), 125.4 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 281 Hz).

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>F<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (174.2) Ber. C 27.58 H 2.89 F 32.7 S 36.81  
Gef. C 27.62 H 2.93 F 32.8 S 36.69

**2-Methyl-2-trifluormethyl-1,3-dithiolan-1-oxid (4b):** 5.6 g (30.0 mmol) **3b** werden in 50 ml Dichlormethan gelöst. Dazu tropft man bei -8 bis -10°C eine Lösung von 6.1 g (30.0 mmol) 85proz. *m*-CPBA in 50 ml Dichlormethan. Danach rührt man 2 h bei -10°C und erwärmt dann langsam auf 25°C. Die Reaktionslösung wird sechsmal mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Die Destillation über eine kurze Vigreux-Kolonnen liefert 3.5 g (57%) einer farblosen, ölligen Flüssigkeit vom Sdp. 33°C (0.01 Torr). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1448 cm<sup>-1</sup>, 1264, 1177, 1112, 1089, 1068. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 204 (51) [M<sup>+</sup>], 59 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.74 (s, 3H), 3.03–3.99 (m, 4H). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -69.8 (s). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 16.4 (s), 33.4 (s), 58.1 (s), 78.5 (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 26 Hz), 125.3 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 280 Hz).

C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>F<sub>3</sub>OS<sub>2</sub> (204.2) Ber. C 29.41 H 3.45 F 27.9 S 31.40  
Gef. C 29.49 H 3.34 F 28.2 S 31.53

**2-Trifluormethyl-1,3-dithiolan-1-oxid (4c):** Die bei der Synthese von **5c** anfallende Destillationsfraktion vom Sdp. 30°C (0.01 Torr) [1.5 g (4%)] stellt eine farblose, viskose Flüssigkeit dar. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1302 cm<sup>-1</sup>, 1253, 1172, 1114, 1062. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 190 (100) [M<sup>+</sup>]. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.83 (m, 1H), 3.63 (m, 3H), 4.65 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 8.8 Hz, 1H). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -66.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 8.8 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 33.7 (s), 56.6 (s), 73.5 (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 29 Hz), 122.7 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 278 Hz).

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>F<sub>3</sub>OS<sub>2</sub> (190.2) Ber. C 25.26 H 2.65 S 33.71  
Gef. C 25.35 H 2.78 S 33.65

**2-Phenyl-2-trifluormethyl-1,3-dithiolan-1,1-dioxid (5a):** In 500 ml Dichlormethan und 75 ml Eisessig werden 45.4 g (0.18 mol) **3a** und

0.5 g 18-Krone-6 gelöst. Dazu werden unter starkem Rühren 50.0 g (0.32 mol) im Mörser zerriebenes KMnO<sub>4</sub> in Anteilen zu 5.0 g gegeben, jeweils nach dem Abklingen der exothermen Reaktion. Danach rührt man noch 2 h, tropft dann unter Kühlung essigsäure NaHSO<sub>3</sub>-Lösung bis zur Entfärbung zu und versetzt mit 20 ml konz. HCl. Die Lösung wird filtriert, die wäßrige Phase abgetrennt und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung entsäuert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Man entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und entfernt flüchtige Bestandteile im Hochvakuum. Dabei gehen 4.0 g (13%) **1a** über. Der zurückbleibende Feststoff wird mit Wasser aufgeschlämmt, abfiltriert und getrocknet. Nach Sublimation erhält man 37.1 g (73%) eines farblosen Feststoffes vom Schmp. 101°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1350 cm<sup>-1</sup>, 1229, 1167. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 282 (<1) [M<sup>+</sup>], 121 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.23 (m, 2H), 3.62 (m, 2H), 7.47 (m, 3H), 7.68 (m, 2H). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -67.9 (s). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 20.9 (s), 50.9 (s), 73.4 (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 29 Hz), 124.1 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 283 Hz), 127.0 (s), 128.5 (s), 129.4 (s), 130.4 (s).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (282.3) Ber. C 42.55 H 3.21 F 20.2 S 22.72  
Gef. C 42.71 H 3.24 F 20.0 S 22.89

**2-Methyl-2-trifluormethyl-1,3-dithiolan-1,1-dioxid (5b):** 1) Zu 200 ml Dichlormethan werden 15.0 g (80.0 mmol) **3b**, 75 ml Eisessig und 0.5 g 18-Krone-6 gegeben. Unter starkem Rühren tropft man dazu bei 0 bis -2°C eine Lösung aus 30.0 g (190.0 mmol) KMnO<sub>4</sub> in 400 ml Wasser. Man hält die Reaktionsmischung noch 4 h auf 0°C und gibt dann essigsäure NaHSO<sub>3</sub>-Lösung bis zur Entfärbung unter Kühlung zu. Nach dem Zusatz von 10 ml konz. HCl trennt man die Phasen, entsäuert die organische Phase mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und trocknet sie mit Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der zurückbleibende farblose Schleim im Hochvakuum getrocknet. Der feste Rückstand wird sublimiert. Man erhält 8.9 g (51%) einer farblosen Substanz vom Schmp. 137°C.

2) 5.6 g (27.4 mmol) **4b** und 0.5 g 18-Krone-6 werden zu 200 ml Dichlormethan, 20 ml Eisessig und 100 ml Wasser gegeben. 7.0 g (44.3 mmol) im Mörser zerriebenes KMnO<sub>4</sub> werden unter starkem Rühren in Anteilen von 1.0 g zugesetzt, jeweils nach dem Abklingen der exothermen Reaktion. Man rührt noch 2 h, tropft dann unter Kühlung essigsäure NaHSO<sub>3</sub>-Lösung bis zur Entfärbung zu und versetzt mit 10 ml konz. HCl. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase wird mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung entsäuert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, die zurückbleibende Substanz im Hochvakuum getrocknet und sublimiert. Man erhält 4.5 g (75%) einer farblosen Substanz, die mit dem Produkt nach 1) identisch ist. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1449 cm<sup>-1</sup>, 1388, 1262, 1168, 1088, 562. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 220 (13) [M<sup>+</sup>], 59 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.80 (s, 3H), 3.15 (m, 2H), 3.50 (m, 2H). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -71.1 (s). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 16.2 (s), 21.1 (s), 51.0 (s), 66.6 (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 28 Hz), 124.5 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 281 Hz).

C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (220.2) Ber. C 27.27 H 3.20 F 25.9 S 29.12  
Gef. C 27.40 H 3.14 F 25.8 S 29.00

**2-Trifluormethyl-1,3-dithiolan-1,1-dioxid (5c):** Zu 400 ml Dichlormethan werden 34.0 g (0.19 mol) **3c**, 100 ml Eisessig und 0.5 g 18-Krone-6 gegeben. Unter starkem Rühren tropft man dazu bei 0 bis -2°C eine Lösung aus 62.0 g (0.39 mol) KMnO<sub>4</sub> in 800 ml Wasser. Man hält die Reaktionsmischung 4 h bei 0°C und gibt dann essigsäure NaHSO<sub>3</sub>-Lösung bis zur Entfärbung unter Kühlung zu. Man versetzt mit 15 ml konz. HCl, trennt die Phasen, entsäuert die organische Phase mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und trocknet sie mit Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und die zu-

rückbleibende farblose Flüssigkeit über eine Vigreux-Kolonne i. Vak. rektifiziert. Zunächst gehen bei 60°C (20 Torr) 4.5 g unumgesetztes **3c**, dann bei 30°C (0.01 Torr) 1.5 g **4c** über. Zuletzt erhält man 15.8 g (45%) einer farblosen hochviskosen Flüssigkeit vom Sdp. 67°C (0.01 Torr). — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1355 \text{ cm}^{-1}$ , 1308, 1262, 1248, 1190, 1122. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 206 (18) [ $M^+$ ], 45 (100). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.33$  (m, 4H), 4.41 (q,  $^3J_{\text{H,F}} = 7.3$  Hz, 1H). —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -67.6$  (d,  $^3J_{\text{H,F}} = 7.3$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.6$  (s), 51.2 (s), 59.6 (q,  $^2J_{\text{C,F}} = 32$  Hz), 122.1 (q,  $^1J_{\text{C,F}} = 278$  Hz).

$\text{C}_4\text{H}_5\text{F}_3\text{O}_2\text{S}_2$  (206.2) Ber. C 23.30 H 2.44 F 27.6 S 31.10  
Gef. C 23.51 H 2.47 F 27.6 S 31.10

**2-Methyl-2-trifluormethyl-1,3-dithiolan-1,1,3,3-tetroxid (6b)**: Der Sublimationsrückstand (1.5 g) aus der Synthese von **5b** nach 1) wird mit Wasser aufgeschlämmt, abfiltriert und getrocknet. Man kristallisiert aus Chloroform um und erhält 0.5 g (3%) farblose Nadeln vom Schmp. 244°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1362 \text{ cm}^{-1}$ , 1258, 1198, 1176, 1143, 1105, 1098. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 252 (47) [ $M^+$ ], 43 (100). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 1.80$  (s, 3H), 4.37 (m, 4H). —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = -63.2$  (s). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 13.3$  (s), 50.0 (s), 72.0 (q,  $^2J_{\text{C,F}} = 26$  Hz), 121.9 (q,  $^1J_{\text{C,F}} = 283$  Hz).

$\text{C}_3\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_4\text{S}_2$  (252.2) Ber. C 23.81 H 2.80 F 22.6 S 25.42  
Gef. C 23.87 H 2.77 F 22.4 S 25.40

**2-Phenyl-2-trifluormethyl-1,3-dithiolan-1,1,3-trioxid (7a)**: 10.0 g (35.5 mmol) **5a** werden in 100 ml Dichlormethan gelöst. Bei 0°C tropft man dazu eine Lösung von 8.0 g (39.6 mmol) 85proz. *m*-CPBA in 75 ml Dichlormethan und rührt 12 h bei 25°C. Die Reaktionsmischung wird fünfmal mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Man entfernt das Lösungsmittel und reinigt das leicht gelb gefärbte Rohprodukt durch Gelfiltration [Kieselgel (70–230 mesh),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ]. Man erhält 10.1 g (95%) eines farblosen Pulvers vom Schmp. 131–140°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1342 \text{ cm}^{-1}$ , 1233, 1198, 1178, 1160, 1142, 1068, 709. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 298 (<1) [ $M^+$ ], 76 (100). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.18$ –4.35 (m, 4H), 7.50–7.76 (m, 5H). —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Isomer 1 (40%):  $\delta = -60.3$  (s); Isomer 2 (60%):  $\delta = -61.2$  (s).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_3\text{S}_2$  (298.3) Ber. C 40.27 H 3.04 S 21.50  
Gef. C 40.10 H 3.05 S 21.57

**2-Methyl-2-trifluormethyl-1,3-dithiolan-1,1,3-trioxid (7b)**: 12.2 g (55.4 mmol) **5b** werden in 120 ml Dichlormethan gelöst. Bei –9 bis –12°C tropft man dazu eine Lösung von 13.6 g (67.4 mmol) 85proz. *m*-CPBA in 150 ml Dichlormethan und läßt danach 12 h bei 25°C rühren. Die Reaktionslösung wird mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer erhält man eine farblose Substanz, die säulenchromatographisch gereinigt wird [Kieselgel (70–230 mesh),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ]. Man erhält 10.3 g (79%) eines farblosen Feststoffs vom Schmp. 118°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1440 \text{ cm}^{-1}$ , 1337, 1288, 1268, 1214, 1192, 1174, 1110, 1094, 1077, 1062, 878, 562. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 236 (26) [ $M^+$ ], 77 (100). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.69$  (s, 3H), 3.07–4.06 (m, 4H). —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -65.1$  (s). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 9.9$  (s), 45.0 (s), 47.2 (s), 78.0 (q,  $^2J_{\text{C,F}} = 25$  Hz), 123.6 (q,  $^1J_{\text{C,F}} = 281$  Hz).

$\text{C}_5\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_3\text{S}_2$  (236.2) Ber. C 25.42 H 2.99 F 24.1 S 27.14  
Gef. C 25.58 H 3.12 F 24.3 S 27.00

**2-Trifluormethyl-1,4-dithian-1,1,4-trioxid (8b)**: 2.0 g (8.5 mmol) **7b** werden 5 h auf 120°C erhitzt. Durch Sublimation der gelblichen Reaktionsmasse erhält man 2.0 g (100%) eines farblosen Feststoffs vom Schmp. 231°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1339 \text{ cm}^{-1}$ , 1299,

1250, 1199, 1175, 1153, 1118, 1042, 878. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 236 (100) [ $M^+$ ]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 3.37$  (m, 5H), 4.01 (m, 1H), 4.67 (m, 1H). —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -62.4$  (d,  $^3J_{\text{H,F}} = 7.9$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 44.2$  (s), 53.2 (q,  $^2J_{\text{C,F}} = 28$  Hz), 123.1 (q,  $^1J_{\text{C,F}} = 282$  Hz).

$\text{C}_5\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_3\text{S}_2$  (236.2) Ber. C 25.42 H 2.99 F 24.1 S 27.14  
Gef. C 25.61 H 3.02 F 24.3 S 27.13

**$\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluororthoacetophenon (9a)**: 3.1 g (11.0 mmol) **5a** werden innerhalb von 4 h thermolysiert (130–140°C/600°C/0.05 Torr). In der Kühlfalle sammelt sich eine tiefblaue Substanz. Bei –78°C werden die flüchtigen Nebenprodukte abgepumpt. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.08$  (m, 1H), 7.98 (m, 1H), 7.44 (m, 3H). —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -62.9$  (t,  $^5J_{\text{H,F}} = 1.2$  Hz).

**1,1,1-Trifluororthoacetone (9b)**: 3.5 g (15.9 mmol) **5b** werden innerhalb von 4 h thermolysiert (80–90°C/600°C/0.05 Torr). In der Kühlfalle sammelt sich ein tiefrosafarbenes Produkt. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.79$  (s). —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -72.3$  (s).

**Trifluororthoacetaldehyd (9c)**: 1.0 g (4.8 mmol) **5c** werden innerhalb 1 h thermolysiert (100°C/750°C/0.03 Torr). In der Kühlfalle sammelt sich eine intensiv rosafarbene Substanz, die sich bei –196°C innerhalb kurzer Zeit entfärbt. Es läßt sich nur eine farblose plastische Masse isolieren. — IR (Ar, 10 K):  $\tilde{\nu} = 1144 \text{ cm}^{-1}$ , 1155, 1290, 1292, 1355. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 114 (72) [ $M^+$ ], 45 (100).

**Trifluormethylphenylsulfon (10a)**: 4.2 g (14.1 mmol) **7a** werden innerhalb von 8 h thermolysiert (140–150°C/600°C/0.05 Torr). Man läßt die Kühlfalle auftauen, entfernt leicht flüchtige Verbindungen i. Vak. (2 Torr) und kondensiert um. Man erhält 1.6 g (55%) einer gelb fluoreszierenden Flüssigkeit, die sich ab 130°C zu zersetzen beginnt. — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1319 \text{ cm}^{-1}$ , 1286, 1241, 1150, 1108, 1044, 1028, 939, 765, 731, 687. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 206 (100) [ $M^+$ ]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.50$  (m, 3H), 7.88 (m, 2H). —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -60.0$  (t,  $^5J_{\text{H,F}} = 0.7$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 123.7$  (q,  $^1J_{\text{C,F}} = 277$  Hz), 127.7 (s), 128.1 (s), 128.9 (s), 132.1 (s), 176.1 (q,  $^2J_{\text{C,F}} = 26$  Hz).

$\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_3\text{OS}$  (206.2) Ber. C 46.60 H 2.44 F 27.6 S 15.55  
Gef. C 46.74 H 2.45 F 27.9 S 15.45

**Trifluormethylmethylsulfon (10b)**: 4.0 g (16.9 mmol) **7b** werden innerhalb von 8 h thermolysiert (85–90°C/600°C/0.05 Torr). Man läßt die Kühlfalle auftauen und trennt den Inhalt mit Hilfe einer trap-to-trap-Kondensation (Kühlfallen: –78°C/–196°C). In der –78°C-Kühlfalle sammeln sich 1.3 g (53%) einer farblosen, unangenehm riechenden Flüssigkeit vom Sdp. 80°C. Um eine analysenreine Probe zu erhalten, setzt man **10b** mit der zehnfachen molaren Menge Anthracen in Tetrachlorkohlenstoff bei 50°C 40 h um. Die Lösung wird vom Lösungsmittel befreit und im Hochvakuum 8 h getrocknet. Die erhaltene Substanz wird in einem Kolben mit angeschlossener Kühlfalle bei 20 Torr langsam bis auf 150°C erhitzt. In der Kühlfalle sammelt sich das analysenreine **10b**. — IR (Gas):  $\tilde{\nu} = 1336 \text{ cm}^{-1}$ , 1152, 1100. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 144 (47) [ $M^+$ ], 77 (100). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.33$  (q,  $^4J_{\text{H,F}} = 1.3$  Hz). —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -66.1$  (q,  $^4J_{\text{H,F}} = 1.3$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.9$  (s), 123.6 (q,  $^1J_{\text{C,F}} = 272$  Hz), 180.0 (q,  $^2J_{\text{C,F}} = 29$  Hz).

$\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3\text{OS}$  (144.1) Ber. C 25.00 H 2.10 F 39.6 S 22.25  
Gef. C 25.11 H 2.06 F 39.0 S 22.01

**2,4-Diphenyl-2,4-bis(trifluormethyl)-1,3-dithietan (11)**: Zu aus 3.1 g (11.0 mmol) **5a** hergestelltem **9a** werden 10 ml Petrolether (Siedebereich 30–40°C) kondensiert. Man läßt im Sonnenlicht auftauen, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Der ausgefallene Fest-

stoff wird abfiltriert und mit wenig Petrolether (Siedebereich 30–40°C) gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man 1.5 g (72%) eines farblosen Feststoffs vom Schmp. 174–175°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1263 cm<sup>-1</sup>, 1247, 1210, 1186, 1149, 929, 899, 708. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 380 (10) [M<sup>+</sup>], 121 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.42 (s). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -77.1 (s).

**16-Trifluormethyl-16-phenyl-15-thiatetracyclo[6.6.2.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]tetradeca-2,4,6,9,11,13-hexaen (12):** 1) 5.0 g (28.7 mmol) **1a** werden mit 5.8 g (14.5 mmol) Lawesson-Reagenz und 5.1 g (28.7 mmol) Anthracen in 50 ml Toluol 36 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff 20 h mit Petrolether (Siedebereich 30–40°C) in einem Soxhlet-Extraktor extrahiert. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer erhaltene Feststoff wird 2 h lang mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung zum Sieden erhitzt. Man filtriert ab, löst den Filterkuchen in Dichlormethan und trocknet mit Magnesiumsulfat. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels sublimiert man überschüssiges Anthracen ab (80°C, Hochvakuum) und kristallisiert aus Petrolether (Siedebereich 60–70°C) um. Man erhält 6.5 g (61%) eines farblosen Feststoffs vom Schmp. 189–190°C (Zers.).

2) 2.4 g (6.3 mmol) **11**, 2.0 g (11.2 mmol) Anthracen und 3.0 g Kaliumfluorid werden in 30 ml DMF 5 d bei 50°C gerührt. Nach dem Abkühlen gibt man 70 ml Wasser zu, filtriert den ausgefallenen Feststoff ab und wäscht ihn gründlich mit Wasser. Das Rohprodukt wird durch Sublimation (80°C, Hochvakuum) von unumgesetztem Anthracen befreit und aus Petrolether (Siedebereich 60–70°C) umkristallisiert. Man erhält 2.1 g (51%) eines farblosen Feststoffs, der mit dem Produkt nach 1) identisch ist. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1470 cm<sup>-1</sup>, 1243, 1231, 1195, 1168, 1150, 762, 677. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 368 (1) [M<sup>+</sup>], 178 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.14 (s, 1H), 5.19 (s, 1H), 7.14 (m, 13H). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -64.6 (s).

C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>S (368.4) Ber. C 71.72 H 4.10 S 8.70  
Gef. C 71.75 H 4.38 S 8.59

**3,6-Dihydro-4,5-dimethyl-2-trifluormethyl-2H-thiin (13c): 9c** [hergestellt aus 1.0 g (4.8 mmol) **5c**] wird direkt aus der Pyrolyse unter Rühren in eine auf -78°C gekühlte Mischung von 0.4 g (4.8 mmol) 2,3-Dimethylbutadien (stabilisiert mit 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol) und 7 ml Dichlormethan geleitet. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. (1 Torr) entfernt und die zurückbleibende Substanz im Hochvakuum umkondensiert. Man erhält 0.5 g (53%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 194°C. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1340 cm<sup>-1</sup>, 1321, 1285, 1272, 1257, 1229, 1188, 1179, 1161, 1121, 1097. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 196 (100) [M<sup>+</sup>]. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.70 (s, 6H), 2.37 (m, 2H), 3.07 (br. s, 2H), 3.36 (m, 1H). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -71.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 8.3 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 19.0 (s), 19.7 (s), 29.8 (s), 30.7 (s), 41.1 (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 29 Hz), 123.9 (s), 124.8 (s), 126.4 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 278 Hz).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>S (196.2) Ber. C 48.97 H 5.65 F 29.0 S 16.34  
Gef. C 49.09 H 5.55 F 28.8 S 16.40

**3-Phenyl-3-trifluormethyl-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en (14a): Zu 9a** [hergestellt aus 3.6 g (12.8 mmol) **5a**] werden bei -196°C 0.85 g (12.8 mmol) Cyclopentadien und 5 ml Dichlormethan kondensiert. Man bringt die Kühlfalle auf -78°C und schüttelt sie solange, bis die tiefblaue Farbe verschwunden ist. Nach dem Entfernen flüchtiger Bestandteile i. Vak. erhält man ein farbloses Öl. Es wird säulenchromatographisch gereinigt [Kieselgel (70–230 mesh), Petrolether (Siedebereich 60–70°C)]. Man erhält 2.2 g (66%) einer farblosen, hochviskosen Flüssigkeit vom Sdp. >200°C. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1271 cm<sup>-1</sup>, 1259, 1246, 1233, 1169, 1142 s, 713 s. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 256 (10) [M<sup>+</sup>], 66 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Isomer 1 (80%):  $\delta$  = 1.61 (m, 2H), 4.09 (m, 2H), 6.14 (m, 1H), 6.58

(m, 1H), 7.30 (m, 3H), 7.77 (m, 2H); Isomer 2 (20%):  $\delta$  = 1.61 (m, 2H), 4.09 (m, 2H), 5.67 (m, 1H), 6.14 (m, 1H), 7.30 (m, 3H), 7.77 (m, 2H). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Isomer 1 (80%):  $\delta$  = -64.8 (s); Isomer 2 (20%):  $\delta$  = -66.6 (s).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>S (256.3) Ber. C 60.92 H 4.33 F 22.2 S 12.51  
Gef. C 60.98 H 4.34 F 21.9 S 12.48

**3-Methyl-3-trifluormethyl-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en (14b): Zu 9b** [hergestellt aus 5.1 g (23.2 mmol) **5b**] werden bei -196°C 1.53 g (23.2 mmol) Cyclopentadien und 5 ml Dichlormethan kondensiert. Man bringt die Kühlfalle auf -78°C und schüttelt sie solange, bis die rosa Farbe verschwunden ist. Die bei 5 Torr flüchtigen Bestandteile werden entfernt und der Rückstand umkondensiert. Man erhält 2.7 g (60%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 174°C. Zurück bleiben 1.6 g eines polymeren Materials. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1292 cm<sup>-1</sup>, 1188, 1139, 1110, 1078, 1058, 745. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 194 (33) [M<sup>+</sup>], 66 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Isomer 1 (90%):  $\delta$  = 1.76 (m, 5H), 3.18 (s, 1H), 4.10 (br. s, 1H), 6.00 (m, 1H), 6.39 (m, 1H). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Isomer 1 (90%):  $\delta$  = -68.4 (s); Isomer 2 (10%):  $\delta$  = -69.8 (s). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Isomer 1 (90%):  $\delta$  = 24.7 (s), 50.7 (s), 53.5 (s), 54.0 (s), 60.9 (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 25 Hz), 127.8 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 281 Hz), 133.0 (s), 137.6 (s).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>S (194.2) Ber. C 49.47 H 4.67 F 29.4 S 16.51  
Gef. C 49.60 H 4.74 F 29.7 S 16.33

**3-Trifluormethyl-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en (14c): 9c** [hergestellt aus 1.0 g (4.8 mmol) **5c**] wird direkt aus der Pyrolyse unter Rühren in eine auf -78°C gekühlte Mischung von 3 ml frisch hergestelltem Cyclopentadien, 7 ml Dichlormethan und einer Spatelspitze Hydrochinonmonomethylether geleitet. Danach wird das Lösungsmittel und überschüssiges Cyclopentadien i. Vak. (5 Torr) entfernt und die übrige Substanz im Hochvakuum umkondensiert. Man erhält 0.7 g (80%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 163°C. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1353 cm<sup>-1</sup>, 1331, 1280, 1158, 1133, 1117, 1100, 789. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 180 (46) [M<sup>+</sup>], 66 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.64 (m, 2H), 3.66 (m, 1H), 4.13 (br. s, 1H), 4.20 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 8.6 Hz,  $J$  = 3.7 Hz, 1H), 5.81 (m, 1H), 6.47 (dd,  $J_{H,H}$  = 5.6 Hz, 2.9 Hz, 1H). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Isomer 1 (95%):  $\delta$  = -65.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 8.6 Hz); Isomer 2 (5%):  $\delta$  = -66.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 8.6 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 46.6 (s), 51.6 (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 28 Hz), 52.0 (s), 53.1 (s), 126.2 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 278 Hz), 129.5 (s), 138.2 (s).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>F<sub>3</sub>S (180.2) Ber. C 46.66 H 3.92 F 31.6 S 17.79  
Gef. C 46.53 H 3.87 F 32.0 S 17.87

**3-Trifluormethyl-2-thiabicyclo[2.2.2]oct-5-en (15c): 9c** [hergestellt aus 1.0 g (4.8 mmol) **5c**] wird direkt aus der Pyrolyse unter Rühren in eine auf -78°C gekühlte Mischung von 0.4 g (4.8 mmol) 1,3-Cyclohexadien (stabilisiert mit 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol) und 7 ml Dichlormethan geleitet. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. (1 Torr) entfernt und die zurückbleibende Substanz im Hochvakuum umkondensiert. Man erhält 0.5 g (55%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 192°C. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1352 cm<sup>-1</sup>, 1330, 1278, 1224, 1143, 1114, 723. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 194 (44) [M<sup>+</sup>], 79 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.55 (m, 3H), 2.05 (m, 1H), 3.25 (m, 1H), 3.47 (m, 1H), 3.80 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 8.5 Hz,  $J$  = 2.7 Hz, 1H), 6.10 (dd,  $J_{H,H}$  = 7.8 Hz, 7.0 Hz, 1H), 6.61 (dd,  $J_{H,H}$  = 7.8 Hz, 7.8 Hz, 1H). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -70.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 8.5 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 23.4 (s), 28.5 (s), 29.3 (s), 33.9 (s), 49.8 (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 28 Hz), 125.4 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 278 Hz), 129.4 (s), 135.4 (s).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>S (194.2) Ber. C 49.47 H 4.67 F 29.4 S 16.51  
Gef. C 49.61 H 4.77 F 29.6 S 16.76

**3-Phenyl-3-trifluormethyl-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-oxid (16a): Zu 1.0 g (4.8 mmol) in 7 ml Dichlormethan gelöstem 10a**

werden bei Raumtemp. unter Argon 0.3 g (4.8 mmol) Cyclopentadien gegeben. Nach 6 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der farblose Rückstand zweimal aus Petrolether (Siedebereich 60–70°C) umkristallisiert. Man erhält 0.6 g (49%) farblose Plättchen bzw. Nadeln vom Schmp. 113°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1260 cm<sup>-1</sup>, 1243, 1168, 1140, 1071. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 272 (<1) [M<sup>+</sup>], 223 (100). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.44 (m, 2H), 4.09 (br. s, 2H), 6.11 (m, 1H), 6.47 (m, 1H), 7.41 (s, 5H). — <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -58.4 (s). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 45.9 (s), 46.2 (s), 70.3 (s), 75.7 (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 23 Hz), 125.6 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 282 Hz), 127.8 (s), 128.1 (s), 129.1 (s), 131.4 (s), 140.8 (s).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>OS (272.3) Ber. C 57.34 H 4.07 F 20.9 S 11.77  
Gef. C 57.32 H 4.05 F 21.0 S 11.80

**3-Methyl-3-trifluormethyl-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-oxid (16b):** Zu 1.0 g (6.9 mmol) in 10 ml Dichlormethan gelöstem **10b** werden bei 0°C unter Argon 0.5 g (6.9 mmol) Cyclopentadien gegeben. Nachdem man die Reaktionslösung langsam auf Raumtemp. gebracht hat, läßt man 4 h rühren, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert aus Petrolether (Siedebereich 30–40°C) um. Man erhält 0.9 g (62%) abgerundete farblose Kristalle vom Schmp. 85–86°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1294 cm<sup>-1</sup>, 1172, 1152, 1107, 1086, 1067, 1048, 764. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 210 (5) [M<sup>+</sup>], 161 (100). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.42 (s, 3H), 2.23 (d, J<sub>H,H</sub> = 11 Hz, 1H), 2.54 (d, J<sub>H,H</sub> = 11 Hz, 1H), 3.06 (br. s, 1H), 4.10 (br. s, 1H), 5.93 (m, 1H), 6.34 (m, 1H). — <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -63.0 (s). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.4 (s), 44.6 (s), 49.1 (s), 68.7 (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 23 Hz), 69.6 (s), 126.5 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 280 Hz), 126.7 (s), 141.5 (s).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>OS (210.2) Ber. C 45.71 H 4.32 F 27.1 S 15.25  
Gef. C 45.65 H 4.29 F 29.6 S 15.03

#### CAS-Registry-Nummern

**1a:** 434-45-7 / **1b:** 421-50-1 / **1c:** 75-90-1 / **2:** 540-63-6 / **3a:** 122491-26-3 / **3b:** 122491-27-4 / **3c:** 122491-28-5 / **4b:** 122491-29-6 / **4c:** 122491-30-9 / **5a:** 122491-31-0 / **5b:** 122491-32-1 / **5c:** 122491-33-2 / **6b:** 122491-34-3 / (*trans*)-**7a:** 122491-35-4 / (*cis*)-**7a:** 122491-48-9 / (*trans*)-**7b:** 122519-53-3 / **8b:** 122491-36-5 / **9a:** 651-74-1 / **9b:** 677-39-4 / **9c:** 2056-88-4 / (*E*)-**10a:** 122491-37-6 / (*E*)-**10b:** 122491-38-7 / **11:** 122491-39-8 / **12:** 122491-40-1 / **13c:** 122491-41-2 / (*endo*)-**14a:** 122491-42-3 / (*exo*)-**14a:** 122491-49-0 / (*exo*)-**14b:** 122491-43-4 / (*endo*)-**14b:** 122491-43-4 / (*endo*)-**14c:** 122491-44-5 /

(*exo*)-**14c:** 122491-50-3 / **15c:** 122491-45-6 / **16a:** 122491-46-7 / **16b:** 122491-47-8 / [(CH<sub>2</sub>=C(Me))<sub>2</sub>]: 513-81-5 / Cyclopentadien: 542-92-7 / 1,3-Cyclohexadien: 592-57-4

- <sup>1</sup> W. Sundermeyer, *Synthesis* **5** (1988) 349.
- <sup>2</sup> J. Voss in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. 11, S. 188, Thieme, Stuttgart 1985.
- <sup>3</sup> B. Zwanenburg, B. G. Lenz in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. 11, S. 911, Thieme, Stuttgart 1985.
- <sup>4</sup> E. Schaumann, U. Wriede, G. Rütger, *Angew. Chem.* **95** (1983) 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 55; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 63.
- <sup>5</sup> E. Schaumann, G. Rütger, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1159.
- <sup>6</sup> E. Schaumann in *Perspectives in the Organic Chemistry of Sulfur* (B. Zwanenburg, A. J. H. Klunder, Eds.), S. 251, Elsevier Science Publ. B. V., Amsterdam 1987.
- <sup>7</sup> A. Sykes, J. C. Tatlow, C. R. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1956**, 835.
- <sup>8</sup> *Syntheses of Fluoroorganic Compounds* (I. L. Knunyants, G. G. Yakobson, Eds.), S. 37, Springer, Berlin, Heidelberg 1985.
- <sup>9</sup> L. F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 1945.
- <sup>10</sup> H. B. Henbest, S. A. Khan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1036.
- <sup>11</sup> W. O. Siegel, C. R. Johnson, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 3657.
- <sup>12</sup> C. H. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 25.
- <sup>13</sup> Handbook of Chemistry and Physics, CRC-Press, Florida 1980.
- <sup>14</sup> M. R. C. Gerstenberger, A. Haas, *Angew. Chem.* **93** (1981) 659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 647.
- <sup>15</sup> E. I. du Pont de Nemours Comp. (T. J. Kealy, Erf.) US-Pat. 3069397 (18. Dezember 1962) [*Chem. Abstr.* **59** (1963) P1489].
- <sup>16</sup> N. Ishikawa, T. Kitazume, *Chem. Lett.* **1972**, 169.
- <sup>17</sup> N. Ishikawa, T. Kitazume, *Chem. Lett.* **1972**, 947.
- <sup>18</sup> N. Ishikawa, T. Kitazume, *Chem. Lett.* **1973**, 267.
- <sup>19</sup> L. Carlsen, A. Holm, E. Koch, B. Stikkerieg, *Acta Chem. Scand., Sect. B*, **31** (1977) 679.
- <sup>20</sup> E. I. du Pont de Nemours Comp. (J. F. Harris, Erf.) US-Pat. 3047545 (19. Juni 59/31. Juli 62) [*Chem. Abstr.* **57** (1962) P13993].
- <sup>21</sup> B. Schuler, W. Sundermeyer, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
- <sup>22</sup> R. Henn, W. Sundermeyer, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1499.
- <sup>23</sup> E. Vedejs, J. S. Stults, R. G. Wilde, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5452.
- <sup>24</sup> B. Zwanenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **101** (1982) 1.
- <sup>25</sup> B. Schuler, *Dissertation*, Univ. Heidelberg, 1989.
- <sup>26</sup> B. Zwanenburg, L. Thijs, J. B. Broens, J. Strating, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **91** (1972) 443.
- <sup>27</sup> R. R. Fraser, T. Durst, M. R. McClory, R. Viau, Y. Y. Wigfield, *Int. J. Sulfur Chem., Part A*, **1** (1971) 133.
- <sup>28</sup> A. Schönberg, B. König, *Chem. Ber.* **101** (1968) 725.

[198/89]

# Versuche zur Umlagerung von Cyclobutyl- in 3-Butenyl-Anionen: Endocyclische Ringöffnung bei der Reaktion von (3,3-Diphenyl-1-vinylcyclobutyl)methylether mit Alkalimetallen – anionisch oder radikalisch?

Adalbert Maercker\* und Willi Berkulin

Institut für Organische Chemie der Universität Siegen,  
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

Eingegangen am 28. Juni 1989

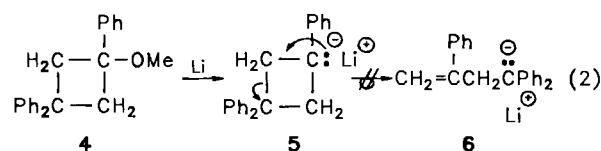
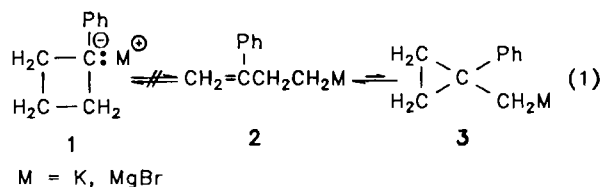
**Key Words:** Ring-chain equilibria of carbanions and radicals / Cyclobutyl anion, stability of / Endocyclic ring opening of cyclobutyl radicals / Ziegler ether cleavage with lithium and sodium / C–C  $\sigma$ -bond cleavage with lithium metal

## Attempted Rearrangement of Cyclobutyl Anions to 3-Butenyl Anions: Endocyclic Ring Opening upon Reaction of 3,3-Diphenyl-1-vinylcyclobutyl Methyl Ether with Alkali Metals – via Anions or Radicals?

The reaction of the title compound **16** with lithium or sodium in THF yields mainly the open-chain *E/Z* isomeric trianions **31**  $\rightleftharpoons$  **32** besides the expected cyclobutyl anion **10**. The endocyclic ring opening takes place via the radical intermediate **28** primarily yielding a butadiene derivative **29**, which is then further reduced. The anion **10** – prepared independently by

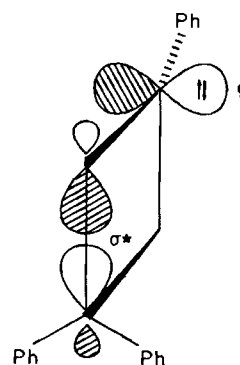
deprotonation of the corresponding hydrocarbon **18** – does not rearrange. On investigating side reactions it was discovered that 4,4-diphenyl-1-butene derivatives treated with lithium in THF undergo C–C bond cleavage affording diphenylmethyl lithium in good yields.

Versuche zur Umlagerung von 3-Butenyl- in Cyclobutyl-Anionen waren erfolglos<sup>1)</sup>. Selbst die für einen endocyclischen Ringschluß<sup>2)</sup> zur Cyclobutyl-Verbindung **1** prädestinierte 3-Phenyl-3-butenyl-Grignardverbindung **2** lag nur im Gleichgewicht mit der weit weniger stabilen Cyclopropylmethyl-Grignardverbindung **3** vor [Gl. (1)]. Für die – im Vergleich zum entsprechenden Carbokation – unterschiedliche Reaktionsweise wurden stereoelektronische Gründe verantwortlich gemacht<sup>1)</sup>. Andererseits erwies sich das 1-Phenylcyclobutyl-Anion **1** als stabil, und zwar sowohl mit Kalium als auch mit Magnesium als Gegenion; es besteht demnach zwischen **1** und **2** eine kinetische Sperre.

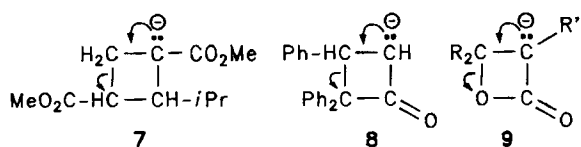


Um den Anreiz zur Ringöffnung zu erhöhen, haben wir nun zwei Phenylgruppen in die 3-Stellung des Cyclobutanringes eingeführt [Gl. (2)]. Das durch Ziegler'sche Ether-spaltung aus **4** bereitete Cyclobutyl-Anion **5** zeigte jedoch

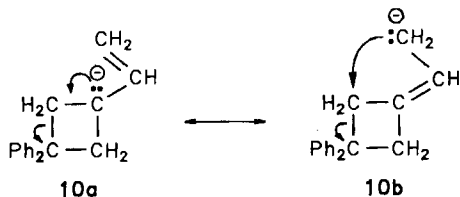
wiederum keine Tendenz, sich in das mesomeriestabilisierte offenkettige 3-Butenyl-Anion **6** umzulagern<sup>3)</sup>. Auch für diesen Fehlschlag lassen sich stereoelektronische Gründe anführen. Die zur Ringöffnung nötige Überlappung des doppelt besetzten Carbanionen-Orbitals  $\phi$  mit dem  $\sigma^*$ -Orbital der zu lösenden Bindung ist wegen der orthogonalen Anordnung nur bei starker Verdrillung des Cyclobutangerüsts möglich.



Die basenkatalysierte Öffnung von Vierringen ist bisher nur bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen **7**<sup>4)</sup>, **8**<sup>5)</sup> und **9**<sup>6)</sup> beobachtet worden. Allen gemeinsam ist die Stabilisierung der Ladung im offenkettigen Endprodukt durch eine benachbarte Carbonylgruppe. Dennoch besteht selbst für die Umlagerung der deprotonierten  $\beta$ -Lactone **9** eine ungewöhnlich hohe kinetische Barriere. Mulzer<sup>6)</sup> spricht von einer „verbotenen“  $\beta$ -Eliminierung.



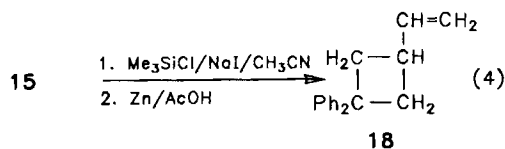
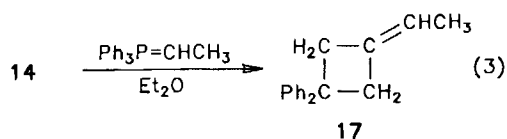
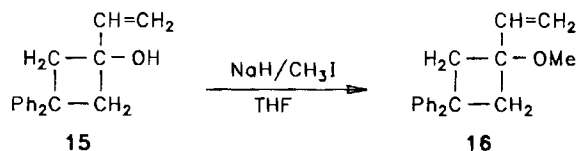
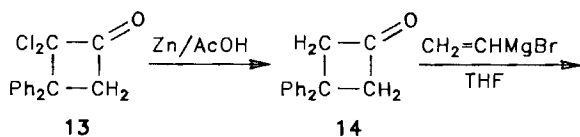
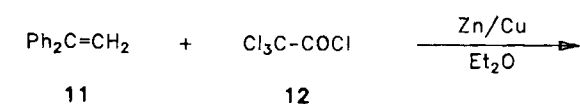
Eine Möglichkeit zur Steigerung der Reaktivität des Cyclobutyl-Anions **5** sahen wir in der Einführung einer Vinylgruppe am Sitz der negativen Ladung; denn es war zu hoffen, daß auf diese Weise ein Teil der Ladung „um die Ecke herum gereicht“ würde, wie dies durch die mesomere Grenzstruktur **10b** zum Ausdruck gebracht werden kann.



### Ausgangsverbindungen

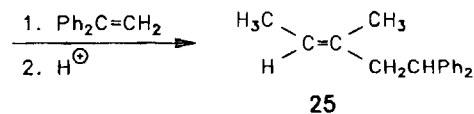
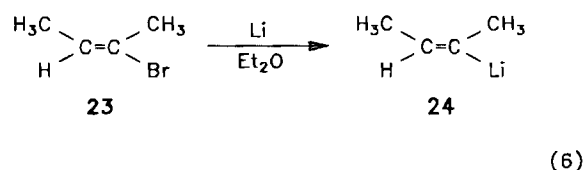
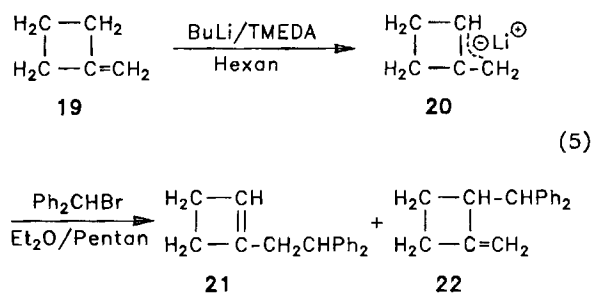
Ausgangsmaterialien für die Darstellung des Cyclobutyl-Anions **10** waren einmal der entsprechende Methylether **16** sowie die Kohlenwasserstoffe **17** und **18**. Sie konnten nach Schema 1 bzw. nach den Gleichungen (3) und (4) synthetisiert werden.

Schema 1



Am schwierigsten war 1,1-Diphenyl-3-vinylcyclobutan (**18**) zugänglich, das nach vielen vergeblichen Versuchen<sup>7)</sup> ausgehend von **14** oder **15** schließlich nach der Methode von Morita et al.<sup>8)</sup> dargestellt werden konnte, jedoch stets mit etwa 12% der isomeren Ethylenverbindung **17** verunreinigt war.

Von Interesse zu Vergleichszwecken waren schließlich noch die Kohlenwasserstoffe **21** und **25**, die nach den Gleichungen (5) und (6) zugänglich waren. **21** konnte hochdruckflüssigchromatographisch von dem Isomeren **22** abgetrennt werden.



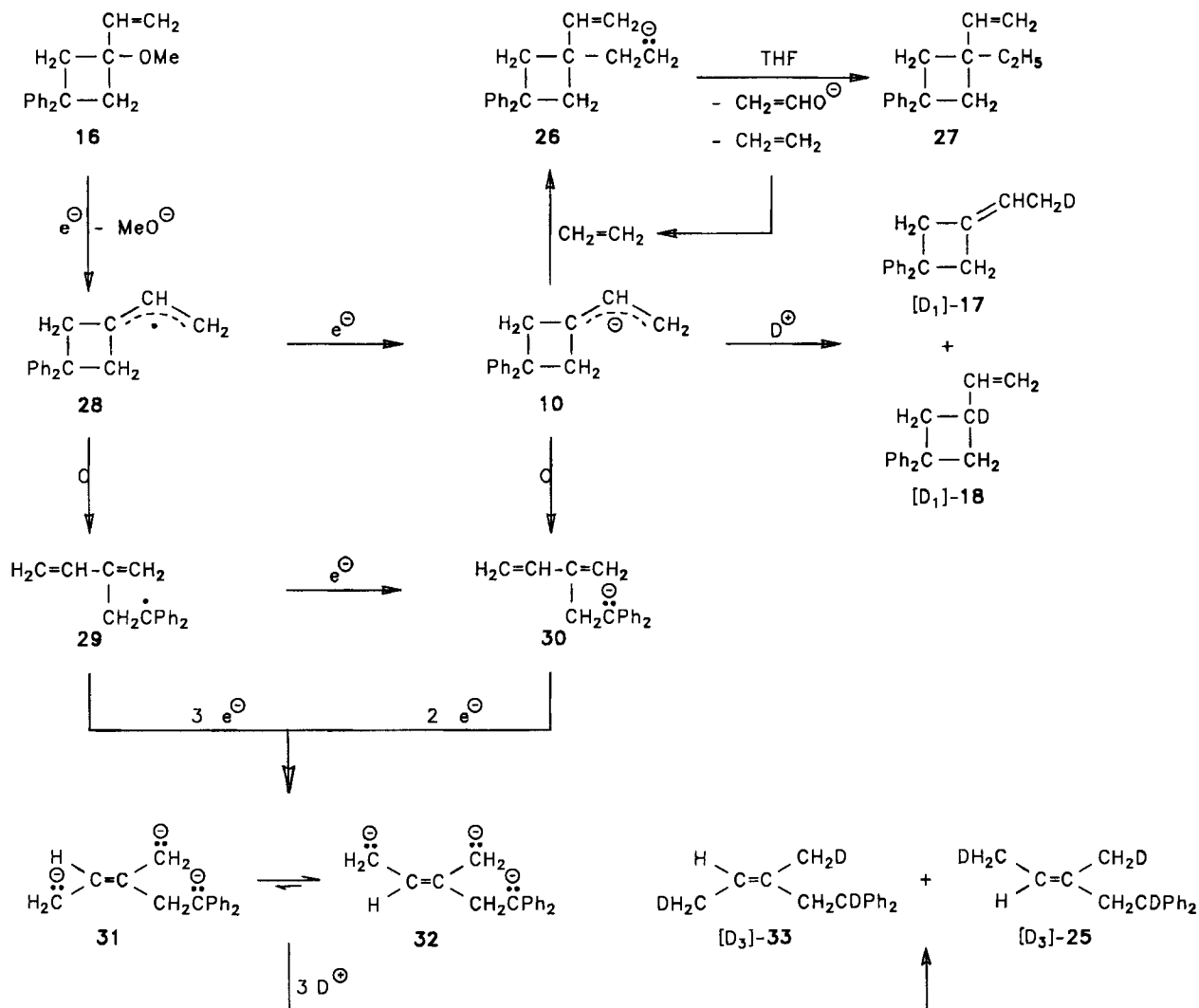
### Ergebnisse und Diskussion

Bei der Ziegler'schen Etherspaltung des (3,3-Diphenyl-1-vinylcyclobutyl)methylethers (**16**) konnten wir in der Tat erstmalig eine endocyclische Ringöffnung<sup>2)</sup> beobachten. Dazu setzten wir in unserer Mikroapparatur<sup>9)</sup> 0.8 mmol **16** in 0.5 ml [ $\text{D}_8$ ]THF direkt im NMR-Röhrchen mit 2.6 mmol Natrium-Pulver um und verfolgten die Reaktion bei Raumtemperatur  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch. Bereits nach 2 Stunden traten bei  $\delta = 5.4-5.8$  und  $6.3-6.7$  die für Diphenylmethyl-Anionen typischen Aromatensignale<sup>10)</sup> auf, und als man nach 18 Stunden mit  $\text{D}_2\text{O}$  behandelte, erhielt man neben den monodeuterierten cyclischen Kohlenwasserstoffen [ $\text{D}_1$ ]-**17** und [ $\text{D}_1$ ]-**18**, die sich vom Cyclobutyl-Anion **10** ableiten, als Hauptprodukte die dreifach deuterierten offenkettigen Kohlenwasserstoffe [ $\text{D}_3$ ]-**25** und [ $\text{D}_3$ ]-**33**, die nur aus den *E/Z*-isomeren Trianionen **32** und **31** entstanden sein konnten (Schema 2).

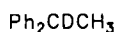
Die Analyse des Reaktionsgemisches erfolgte kapillargaschromatographisch mit Hilfe einer GC-MS-Kombination. In Tab. 1 sind auch die Reaktionsprodukte eines zweiten präparativen Ansatzes ausgehend von 2.4 mmol **16** und 8.7 mmol Natriumpulver in 15 ml THF aufgeführt, der vor der Deuteriolyse 48 Stunden bei Raumtemperatur stand. Es



Schema 2



fällt auf, daß hier zusätzlich der deuteriumfreie Kohlenwasserstoff **27** gebildet wird, der durch protophile Zersetzung<sup>11)</sup> des Lösungsmittels über das Ethylen-Einschiebungsprodukt **26** entstanden sein dürfte<sup>12)</sup>.  $[\text{D}_8]$ THF im ersten Ansatz wird dagegen wegen des Isotopeneffektes<sup>13)</sup> sehr viel langsamer zersetzt, so daß die Ethylenkonzentration in der Lösung hier entsprechend gering ist.



$[\text{D}_1]$ -**34**



$[\text{D}_2]$ -**35**

Die Bildungsweise für das 1,1-Diphenylethyl-Anion, Ausgangsverbindung für  $[\text{D}_1]$ -**34**, ist unbekannt. Das Dianion **37** des Diphenylmethans, das bei der Deuteriolyse  $[\text{D}_2]$ -**35** liefert, ist vermutlich aus den offenkettigen Umlagerungsprodukten **31** und **32** entstanden, jedoch nicht direkt, sondern erst nach der Protonierung durch das Lösungsmittel. Dafür spricht die Beobachtung, daß sich das Anion **36** unter den Reaktionsbedingungen nicht spalten läßt, wohl aber der Kohlenwasserstoff **25** (Schema 3). Das dabei entstehende

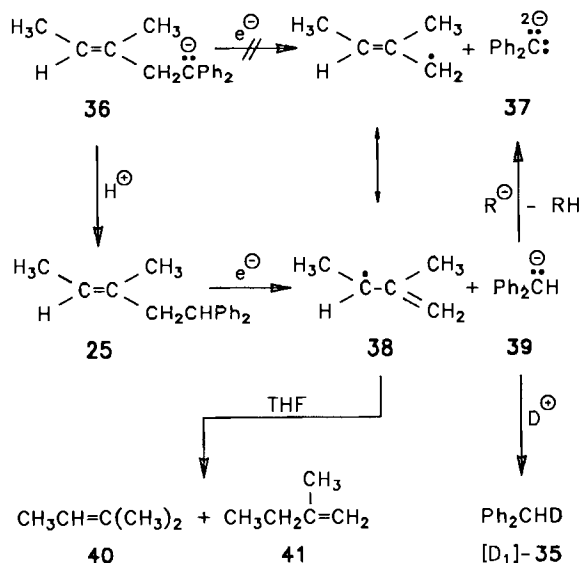
Diphenylmethyl-Anion (**39**) dürfte dann nachträglich von stärker basischen Anionen in der Lösung, z. B. **31** oder **32**, zu **37** deprotoniert worden sein. Das primär gebildete mesomeriestabilisierte Radikal **38** nimmt interessanterweise kein zweites Elektron auf, sondern reagiert mit THF zu einem 3:1-Gemisch aus 2-Methyl-2-buten (**40**) und 2-Methyl-1-buten (**41**). So erhielt man aus **25** in THF mit Lithium-

Tab. 1. Deuteriolyseprodukte nach der Reaktion von (3,3-Diphenyl-1-vinylcyclobutyl)methylether (**16**) mit Natrium

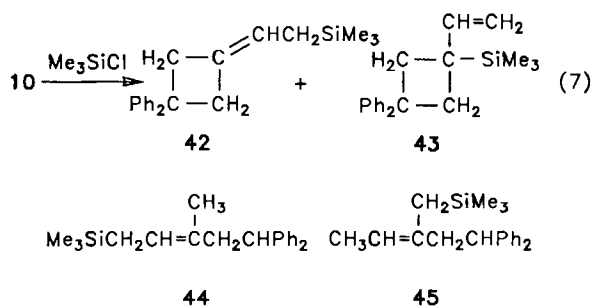
Produkt	1. Ansatz ( $[\text{D}_8]$ THF) [mol-%]	2. Ansatz (THF) [mol-%]
<b>27</b>	—	13.6
$[\text{D}_1]$ - <b>17</b>	21.7	16.1
$[\text{D}_1]$ - <b>18</b>	2.6	3.8
$[\text{D}_3]$ - <b>25</b>	58.7	44.5
$[\text{D}_3]$ - <b>33</b>	15.3	10.9
$[\text{D}_1]$ - <b>34</b>	1.3	8.2
$[\text{D}_2]$ - <b>35</b>	0.4	3.0
Summe	100.0	100.1

pulver bei der Deuteriolyse nach 100 Stunden ein Reaktionsgemisch bestehend aus 25.5% **40** und 8.2% **41**, beide deuteriumfrei, neben 52.2% [ $D_1$ ]-**35** und 11.8% Ausgangsmaterial **25** sowie drei weiteren, unbekanntenen Produkten mit einem Gesamtanteil von 2.5%. Wäre aus **38** die entsprechende Lithiumverbindung entstanden, so hätten **40** und **41** zu einem erheblichen Teil monodeutert anfallen müssen, da Allyllithium-Verbindungen in THF relativ stabil sind.

Schema 3



Ein Teil des präparativen Ansatzes mit **16** und Natriumpulver in THF wurde zusätzlich durch Silylierung mit Chlortrimethylsilan aufgearbeitet. Neben **27** und kleinen Mengen der übrigen, hier allerdings deuteriumfreien Kohlenwasserstoffe aus Tab. 1 konnte man erwartungsgemäß die Silane **42** und **43** gaschromatographisch nachweisen, und zwar im Verhältnis 3:2 [Gl. (7)]. Die dreifach silylierten Produkte, die sich von **31** und **32** ableiten, waren für die GC-MS-analytische Bestimmung zu wenig flüchtig. Sie verrieten sich aber im Direktinlaß-Massenspektrum bei einer Verdampfungstemperatur von  $100^\circ C$  durch ihren Molekülpeak bei  $m/z = 452$ . Zweifach silylierte Ringöffnungsprodukte ( $m/z = 380$ ) waren bereits bei einer Verdampfungstemperatur von  $60^\circ C$  nachweisbar. Gaschromatographisch erfassbar waren aber wiederum die einfach silylierten, offenkettigen Produkte **44** und **45**, die zum Teil ebenfalls entstanden waren. Eine Auftrennung in *E*- und *Z*-Isomere gelang jedoch in diesem Falle nicht.

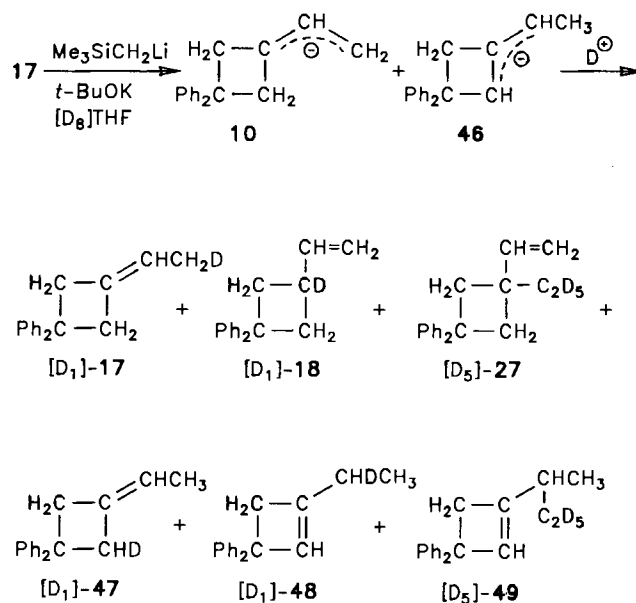


Analoge Ergebnisse erhielt man bei der Spaltung von **16** mit Lithium-Pulver in [ $D_8$ ]THF. Bei der Silylierung nach 24 Stunden entstand jedoch interessanterweise nur eines der beiden möglichen Derivate des Cyclobutyl-Anions **10**, nämlich **42** [Gl. (7)]. Erwartungsgemäß war das Folgeprodukt der Lösungsmittelzersetzung **27** (Schema 2) diesmal in der Ethylgruppe perdeutert ([ $D_5$ ]-**27**), und die Sekundärprodukte 1,1-Diphenylethan (**34**) und Diphenylmethan (**35**) traten nur in untergeordneten Mengen ( $<1\%$ ) auf.

Unbeantwortet ist noch die Frage, ob die endocyclische Ringöffnung (Schema 2) tatsächlich auf der Stufe des Anions **10**  $\rightarrow$  **30** erfolgt oder bereits auf der Stufe des Radikals **28**  $\rightarrow$  **29**. Eine Antwort erhofften wir uns von der Darstellung des Anions **10** auf unabhängigem Wege, und zwar durch Deprotonierung entsprechender Kohlenwasserstoffe unter Umgehung von Radikalzwischenstufen.

Das leicht zugängliche 3-Ethyliden-1,1-diphenylcyclobutan (**17**) erwies sich allerdings als wenig geeignet, da es bei der Behandlung mit Schlosser-Reagenz<sup>14</sup>) in [ $D_8$ ]THF ganz überwiegend das falsche Allyl-Anion **46** lieferte, d. h. die Cyclobutan-Protonen sind acider als die der endständigen Methylgruppe (Schema 4).

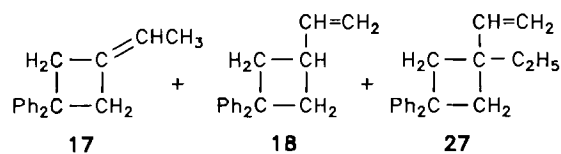
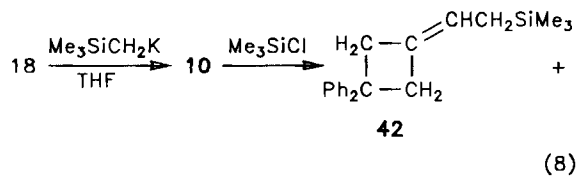
Schema 4



Die Deuteriolyse nach 17 Stunden ergab neben Spuren von [ $D_1$ ]-**17** und [ $D_1$ ]-**18** aber immerhin 7% des ethylierten Folgeproduktes [ $D_5$ ]-**27**, das sich ebenfalls vom gewünschten Anion **10** ableitet. Hauptprodukte waren jedoch die monodeutertierten Kohlenwasserstoffe [ $D_1$ ]-**47** und [ $D_1$ ]-**48** im Verhältnis 3:2 aus dem Anion **46**, während die entsprechende Ethylverbindung [ $D_5$ ]-**49** nur zu 2% vertreten war. Offenkettige Umlagerungsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden, waren auch ausgehend vom Anion **46** nicht zu erwarten.

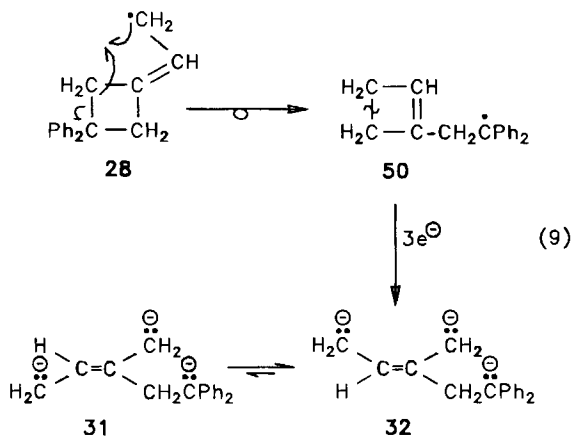
Als ideales Ausgangsmaterial für die Darstellung des reinen Cyclobutyl-Anions **10** erwies sich schließlich 1,1-Diphenyl-3-vinylcyclobutan (**18**). Setzte man 1 mmol **18** in THF

bei  $-60^{\circ}\text{C}$  mit 4 mmol (Trimethylsilyl)methylkalium<sup>15)</sup> um, so erhielt man nach 24 Stunden bei der Deuteriolyse 89.6%  $[\text{D}_1]$ -**17**, 4.0%  $[\text{D}_1]$ -**18** und 6.4% **27**. Ein entsprechender Ansatz wurde mit Chlortrimethylsilan aufgearbeitet und lieferte 79.4% des Silans **42** neben 0.7% **17**, 14.4% **18** und 5.6% **27** [Gl. (8)]. Hinweise auf eine endocyclische Ringöffnung des Anions **10** konnten in keinem Fall erhalten werden.

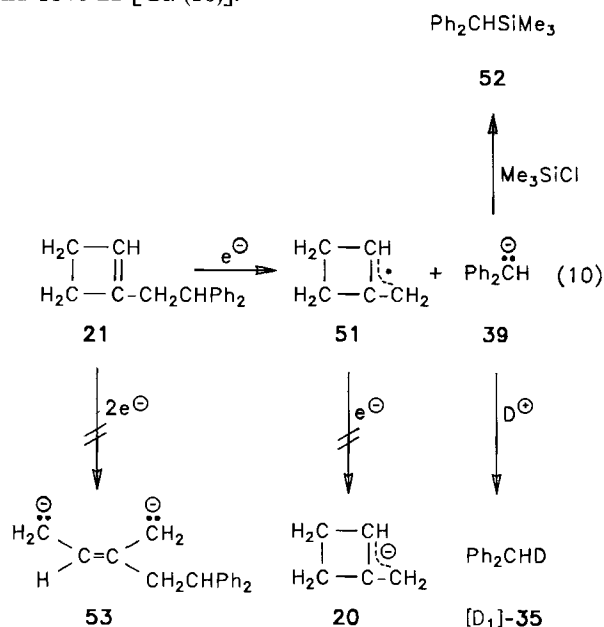


Nachdem bisher nur bei  $-60^{\circ}\text{C}$  gearbeitet worden war, ließ man einen weiteren Ansatz nach fünfstündiger Einwirkung von (Trimethylsilyl)methylkalium bei  $-60^{\circ}\text{C}$  auf **18** in THF noch 20 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Die Behandlung mit  $\text{D}_2\text{O}$  ergab dann keine deuterierten Kohlenwasserstoffe mehr, sondern ausschließlich die Folgeprodukte der Lösungsmittelzersetzung, und zwar hauptsächlich **27** (83.9%) neben 12.2% **17** und 3.9% **18**. Ringöffnungsprodukte konnten aber auch hier nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden. Damit steht fest, daß die beobachtete Umlagerung bei der Umsetzung von (3,3-Diphenyl-1-vinylcyclobutyl)methylether (**16**) mit Alkalimetallen bereits auf der Stufe des Radikals **28** erfolgt (Schema 2).

Das Primärprodukt der Umlagerung **28**  $\rightarrow$  **29** läßt sich nicht fassen, da es als Butadien-Derivat sofort mit dem Metall unter Bildung der beiden *E/Z*-isomeren Trianionen **31**  $\rightleftharpoons$  **32** weiterreagiert. Theoretisch denkbar wäre sogar ein ganz anderes Zwischenprodukt, nämlich das Cyclobuten-Derivat **50**, das dann mit weiterem Metall unter Ringöffnung in das Endprodukt **32** übergehen müßte [Gl. (9)]. Reaktionen dieser Art sind bisher unbekannt. Benzocyclobutene werden zwar von Lithium<sup>16)</sup> und Natrium-Kalium-Legierung<sup>17)</sup> in THF gespalten, aber andersartig.



Wir haben daher das Cyclobuten-Derivat **21** als Modellsubstanz im Ultraschallbad bei Raumtemperatur mit Lithiumpulver in  $[\text{D}_8]$ THF behandelt. Schon nach wenigen Minuten färbte sich das Reaktionsgemisch tiefrot, und im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bildeten sich allmählich die typischen Signale des Diphenylmethylolithiums<sup>10)</sup> zentriert bei  $\delta = 5.8$  und  $6.5$ . Die Deuteriolyse lieferte nach 168 Stunden 86% monodeuteriertes Diphenylmethan ( $[\text{D}_1]$ -**35**) neben 14% Ausgangsmaterial **21**. Ganz entsprechend verlief die Silylierung: Man erhielt 89% (Diphenylmethyl)trimethylsilan (**52**) und 11% **21** [Gl. (10)].



Eine Ringspaltung zu **53** im Sinne der Gleichung (9) war demnach nicht eingetreten. Die danach zu erwartenden Kohlenwasserstoffe **25** und **33** waren nicht einmal in Spuren nachweisbar. **21** verhält sich vielmehr gegenüber Lithium ganz analog zu **25** (Schema 3), beiden gemeinsam ist ja auch das Strukturelement des 4,4-Diphenyl-1-butens. Wiederum wird das primär entstehende Radikal **51** nicht zum entsprechenden Anion **20** reduziert; denn dieses wurde nicht gefunden, obwohl es mit Lithium als Gegenion – wie ein Kontrollversuch zeigte – unter den Reaktionsbedingungen stabil ist.

Die Spaltung von Derivaten des 4,4-Diphenyl-1-butens durch Lithium unter Bildung von Diphenylmethylolithium ist neuartig. Bisher ging man davon aus, daß nur solche ungespannte C–C- $\sigma$ -Bindungen spaltbar sind, die beidseitig von Arylgruppen flankiert sind wie z.B. 1,1,1,2-Tetraphenylethan<sup>18,19)</sup>. Höhere Alkalimetalle sind erwartungsgemäß reaktiver<sup>20–23)</sup>; mit Caesium-Kalium-Natrium-Legierung läßt sich z.B. 4-Phenyl-1-buten in THF schon bei  $-75^{\circ}\text{C}$  spalten<sup>22)</sup>.

Diese zusätzlichen Experimente haben gezeigt, daß eine Cyclobuten-Zwischenstufe **50**, d.h. eine Umlagerung nach Gleichung (9), unwahrscheinlich ist. Vielmehr handelt es sich bei der endocyclischen Ringöffnung **28**  $\rightarrow$  **29** in Schema 2 offenbar um die erste Umlagerung eines Cyclobutyl-Radikals in ein 3-Butenyl-Radikal. Derartige Umlagerungen sind

aus denselben stereoelektronischen Gründen wie bei den entsprechenden Carbanionen kinetisch sehr erschwert und deshalb vermutlich auch bisher nicht beobachtet worden.

Wir danken Herrn Ing. grad. H. Bodenstedt für experimentelle Mitarbeit und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. — Alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Argon (99.996proz., Messer-Griesheim) durchgeführt, das an BTS-Katalysator (BASF), Silicagel und Molekularsieb 0.4 nm (Merck) nachgereinigt worden war. — Etherische Lösungsmittel wurden durch adsorptive Filtration an basischem Aluminiumoxid (Merck) von Peroxiden und Verunreinigungen befreit, über NaAlH<sub>4</sub> unter Argon aufbewahrt und vor der Verwendung frisch destilliert. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: WP 80 (Bruker Physik, Karlsruhe). — Massenspektren: MAT 112 (Varian MAT, Bremen), für GC-MS-Analysen in Verbindung mit einem Gaschromatographen für Kapillarsäulen in offener Kopplung.

### Ausgangssubstanzen

**2,2-Dichlor-3,3-diphenylcyclobutanon (13)**<sup>24</sup>: Zu 17.3 g (100 mmol) 1,1-Diphenylethen und 6.9 g Zink-Kupfer-Paar in 200 ml absol. Diethylether tropfte man unter Argon innerhalb 1 h 11.0 ml (100 mmol) Trichloracetylchlorid und erhitzte dann weitere 2 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen wurde die Reaktionslösung filtriert und das Filtrat mit Wasser und Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt. Aus der organischen Phase isolierte man nach Trocknen mit Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer 20.5 g (71%) rohes 13, das nach Umkristallisieren aus Diethylether 11.0 g (38%) farblose Kristalle vom Schmp. 108–110°C lieferte. — <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.05 (s, CH<sub>2</sub>), 7.1–7.5 (m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 280 (5, M<sup>+</sup>), 255 (10), 241 (25), 189 (12), 178 (100), 165 (42), 152 (62), 105 (55), 89 (36).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O (291.2) Ber. C 65.99 H 4.15 Cl 24.35  
Gef. C 65.94 H 4.13 Cl 24.27

**3,3-Diphenylcyclobutanon (14)**<sup>25</sup>: Eine Lösung von 12.0 g (42 mmol) 13 in 250 ml Eisessig wurde mit 10 g Zinkstaub versetzt und 48 h bei Raumtemp. gerührt. Man gab 250 ml Wasser zu und schüttelte dreimal mit Diethylether/Pentan (1:1) aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer hinterblieben 7.9 g (87%) 14 als farblose Kristalle vom Schmp. 83–84°C (Lit.<sup>26</sup> 84–85°C, auf andere Weise hergestellt). — <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.70 (s, 2 CH<sub>2</sub>), 7.2–7.4 (m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 222 (18, M<sup>+</sup>), 180 (100), 165 (73), 152 (8), 144 (5), 115 (18), 103 (15), 89 (25), 77 (33).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O (222.3) Ber. C 86.45 H 6.35 Gef. C 86.60 H 6.32

**3,3-Diphenyl-1-vinylcyclobutanol (15)**: Zu einer Grignardlösung [aus 0.71 ml (10 mmol) Vinylbromid (EGA) und 270 mg (11 mmol) Magnesium-Spänen in 15 ml absol. THF] tropfte man eine Lösung von 2.0 g (9 mmol) 14 in 20 ml absol. THF und erhitzte dann 1 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen wurde mit Eis/Wasser und Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert und wie bei 14 beschrieben aufgearbeitet. Man erhielt 2.1 g (93%) 15 als hellgelbes Öl. — <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.8 (s, OH), 2.9–3.3 (m, 2 CH<sub>2</sub>), 4.8–5.2 (m, =CH<sub>2</sub>), 5.7–6.1 (m, CH=), 7.0–7.4 (m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). —

MS (70 eV): *m/z* (%) = 232 (2), 217 (3), 180 (100), 165 (53), 152 (5), 115 (6), 103 (7), 91 (10), 77 (12).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O (250.3) Ber. C 86.36 H 7.25 Gef. C 85.98 H 6.95

**(3,3-Diphenyl-1-vinylcyclobutyl)methylether (16)**<sup>27</sup>: Eine Lösung von 1.5 g (6.0 mmol) 15 in 20 ml absol. THF wurde mit 0.3 g (13 mmol) Natriumhydrid und 1.0 ml (15 mmol) Methyljodid versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen hydrolysierte man vorsichtig mit Wasser und versetzte mit Diethylether/Pentan (1:1). Die organische Phase wurde mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer hinterblieben 1.6 g eines braunen Öls, das nach der Chromatographie an Aluminiumoxid (basisch, Aktivität I) mit Pentan/Diethylether (95:5) als Elutionsmittel 1.2 g (76%) 16 als farbloses Öl lieferte. — <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.9–3.3 (m, 2 CH<sub>2</sub>), 3.1 (s, OCH<sub>3</sub>), 4.8–5.1 (m, =CH<sub>2</sub>), 5.5–5.9 (m, CH=), 7.0–7.4 (m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 232 (4), 204 (3), 180 (100), 165 (40), 152 (3), 141 (2), 115 (4), 103 (3), 91 (5), 84 (8).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O (264.4) Ber. C 86.32 H 7.63 Gef. C 86.11 H 7.56

**3-Ethyliden-1,1-diphenylcyclobutan (17)**: Zu dem tiefroten Wittig-Reagenz, hergestellt aus 3.7 g (10 mmol) Ethyltriphenylphosphoniumbromid in 25 ml absol. Diethylether und 6.7 ml (10 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan, tropfte man unter Argon die Lösung von 2.1 g (9.5 mmol) 14 in 30 ml absol. Diethylether und erhitzte dann 30 min unter Rückfluß. Nach der bei der Darstellung von 14 beschriebenen Aufarbeitung erhielt man 1.5 g (68%) 17 als farbloses Öl. — <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.4–1.6 (m, 2 CH<sub>2</sub>), 3.3–3.5 (m, CH<sub>3</sub>), 5.1–5.4 (m, CH=), 7.2–7.8 (m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 234 (50, M<sup>+</sup>), 205 (85), 179 (65), 165 (86), 156 (25), 143 (100), 128 (32), 115 (21), 91 (43).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub> (234.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.45 H 7.64

**1,1-Diphenyl-3-vinylcyclobutan (18)**<sup>8</sup>: Zu einer Lösung von 2.6 g (10.5 mmol) 15 und 5.2 g (35 mmol) Natriumiodid in 180 ml wasserfreiem Acetonitril gab man innerhalb von 20 min 4.0 g (30 mmol) Chlortrimethylsilan und rührte noch 2 h bei Raumtemp. Nun gab man 13.0 ml Eisessig sowie 3.0 g (50 mmol) Zinkstaub hinzu und ließ 12 h bei Raumtemp. rühren. Der Zinkstaub wurde mit einem Büchner-Trichter abgetrennt und mit Diethylether ausgewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden dann mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Natriumhydrogensulfat-Lösung und Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand — 1.8 g eines gelben Öls — lieferte bei der Kugelrohrdestillation im Hochvak. 1.5 g (58%) 18 als farbloses Öl, das noch 12% 17 enthält. — <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.5–3.2 (m, 5 Cyclobutyl-H), 4.8–5.1 (m, =CH<sub>2</sub>), 7.1–7.5 (m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 234 (3, M<sup>+</sup>), 219 (4), 205 (6), 192 (8), 180 (100), 165 (42), 152 (5), 128 (5), 115 (7), 91 (9), 77 (8).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub> (234.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.33 H 7.56

**1-(2,2-Diphenylethyl)-1-cyclobutan (21)**<sup>28</sup>: Zu 6.3 ml (14.7 mmol) einer 15proz. *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan und 2.2 ml (14.7 mmol) TMEDA gab man 1.43 ml (14.7 mmol) Methylcyclobutan (19) (EGA) und rührte 18 h bei Raumtemp. unter Argon. Zu der hellgelben Lösung von 20 gab man dann langsam 3.5 g (14 mmol) Benzhydrylbromid (EGA) in 20 ml Diethylether/Pentan (1:1) und rührte 15 min bei Raumtemp. Das ausgefallene Lithiumbromid löste sich bei Zugabe von Wasser, die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser ausgeschüttelt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer verblieben 2.2 g eines teils kristallinen Produkts. Es wurde mit

5 ml Pentan versetzt und der kristalline Anteil – 350 mg 1,1,2,2-Tetraphenylethan – über einen Büchner-Trichter abgetrennt. Das Filtrat wurde erneut vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in 10 ml Methanol aufgenommen. Trennung mit präparativer HPLC auf Reversed-Phase-Material RP 18 (Merck) 25–40  $\mu$  mit Methanol/Wasser (78:22) als Elutionsmittel lieferte 250 mg (8%) **21**. –  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.2 (s; br; 2 Cyclobuten- $\text{CH}_2$ ), 2.8 (d;  $J$  = 8 Hz;  $\text{CH}_2$ ), 4.1 (t;  $J$  = 8 Hz;  $\text{CHPh}_2$ ), 5.55 (s; br;  $\text{CH=}$ ), 7.1–7.3 (s; br; 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 167 (100), 152 (21), 143 (18), 128 (4), 115 (3), 91 (2).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}$  (234.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.49 H 7.75

Außerdem erhielt man 300 mg (9%) des isomeren *1-Benzhydryl-2-methylencyclobutans* (**22**). –  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.5–3.8 (m; 5 Cyclobutyl-H), 4.2 (m;  $\text{CHPh}_2$ ), 4.8 (m;  $=\text{CH}_2$ ), 7.3 (m; 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 167 (100), 152 (13), 128 (3), 114 (4), 91 (3).

(*E*)-3-Methyl-5,5-diphenyl-2-penten (**25**): Zu 1.4 g (200 mmol) Lithiumpulver (2% Natrium) in 200 ml absol. Diethylether gab man innerhalb 1 h 13.5 g (100 mmol) (*E*)-2-Brom-2-buten (**23**)<sup>29</sup> und rührte noch 1 h bei Siedetemp. Das überschüssige Lithiumpulver wurde unter Argon abfiltriert und das Filtrat mit 7.5 g (40 mmol) 1,1-Diphenylethen versetzt. Die tiefrote Lösung ließ man 12 h bei Raumtemp. rühren, hydrolysierte dann mit Ammoniumchlorid-Lösung, schüttelte die organische Phase noch zweimal mit Natriumchlorid-Lösung aus, trocknete mit Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Man erhielt 7.7 g (78%) **25**, das nach der Kugelrohrdestillation im Hochvak. bei 170°C Ofentemp. eine gaschromatographische Reinheit von 97% besaß. –  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.35 (d;  $J$  = 6 Hz;  $\text{CH}_3$ -1), 1.6 (m;  $=\text{CCH}_3$ ), 2.8 (d;  $J$  = 7.5 Hz;  $\text{CH}_2$ ), 4.1 (t;  $J$  = 7.5 Hz;  $\text{CHPh}_2$ ), 5.1–5.3 (m;  $=\text{CH}$ ), 7.25 (s; 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 167 (100), 153 (2).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}$  (236.4) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.67 H 8.38

#### Reaktionsansätze

Die analytischen Umsetzungen im Mikromaßstab wurden unter Argon direkt im NMR-Röhrchen durchgeführt<sup>9</sup>. Als Reaktionsgefäß für die präparativen Ansätze diente ein ummanteltes Schlenkrohr, das zur Temperierung an einen Umlaufkryomaten angeschlossen werden konnte, so daß die Verwendung eines Magnetrührers möglich war. Die Derivatisierung erfolgte entweder mit  $\text{D}_2\text{O}$  oder mit frisch über Calciumhydrid destilliertem Chlortrimethylsilan. Die Ergebnisse der GC-MS-Analyse können dem theoretischen Teil entnommen werden<sup>30</sup>.

*Spaltung des (3,3-Diphenyl-1-vinylcyclobutyl)methylethers* (**16**) mit Alkalimetallen

1. Ansatz (mit Natrium im NMR-Röhrchen): 200 mg (0.8 mmol) **16**, 60 mg (2.6 mmol) Natriumpulver in 0.5 ml  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ; 18 h bei Raumtemp., dann Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$ .

2. Ansatz (mit Natrium im Schlenkrohr): 600 mg (2.4 mmol) **16**, 200 mg (8.7 mmol) Natriumpulver in 15 ml absol. THF; 48 h bei Raumtemp., dann wurde ein Teil deuteriolysiert, ein Teil silyliert.

3. Ansatz (mit Lithium im NMR-Röhrchen): 100 mg (0.4 mmol) **16**, 10 mg (1.5 mmol) Lithiumpulver (2% Natrium) in 0.5 ml  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ; 24 h bei Raumtemp., dann Zugabe von Chlortrimethylsilan.

*Deprotonierung von 3-Ethyliden-1,1-diphenylcyclobutan* (**17**): Im NMR-Röhrchen wurden 1.6 ml (1.0 mmol) einer 6.5proz. (Trimethylsilylmethyl)lithium-Lösung<sup>31</sup> in Pentan im Hochvak. von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wurde nach Zusatz von 110 mg (1.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 0.5 ml  $[\text{D}_8]\text{THF}$  aufge-

nommen und die Lösung mit 60 mg (0.3 mmol) **17** versetzt. Nach 17 h bei Raumtemp. wurde deuteriolysiert.

*Deprotonierung von 1,1-Diphenyl-3-vinylcyclobutan* (**18**) (im Schlenkrohr)

1. Ansatz (bei  $-60^\circ\text{C}$ ; Deuteriolyse): 240 mg (1.0 mmol) **18**, 500 mg (4.0 mmol) (Trimethylsilyl)methylkalium [aus Bis(trimethylsilylmethyl)quecksilber<sup>32</sup> und Natrium-Kalium-Legierung hergestellt]<sup>15</sup> in 8 ml THF; 24 h bei  $-60^\circ\text{C}$ , dann Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$ .

2. Ansatz (bei  $-65^\circ\text{C}$ ; Silylierung): 240 mg (1.0 mmol) **18**, 500 mg (4.0 mmol) (Trimethylsilyl)methylkalium<sup>15</sup> in 10 ml THF; 24 h bei  $-65^\circ\text{C}$ , dann Zugabe von Chlortrimethylsilan.

3. Ansatz (bei Raumtemp.; Deuteriolyse): 240 mg (1.0 mmol) **18**, 500 mg (4.0 mmol) (Trimethylsilyl)methylkalium<sup>15</sup> in 15 ml THF; 5 h bei  $-60^\circ\text{C}$ , dann 20 h bei Raumtemp., dann Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$ .

*Spaltung von 1-(2,2-Diphenylethyl)-1-cyclobuten* (**21**) mit Lithium: Im NMR-Röhrchen mit 100 mg (0.4 mmol) **21** und 15 mg (2.0 mmol) Lithiumpulver (2% Natrium) in 0.5 ml  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ; 168 h bei Raumtemp., dann wurde ein Teil deuteriolysiert, ein Teil silyliert.

*Spaltung von (E)-5,5-Diphenyl-3-methyl-2-penten* (**25**) mit Lithium: Im Schlenkrohr mit 100 mg (0.4 mmol) **25** und 15 mg (2.0 mmol) Lithiumpulver (2% Natrium) in 5 ml THF; 100 h bei Raumtemp., dann Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$ .

#### CAS-Registry-Nummern

**11**: 530-48-3 / **12**: 76-02-8 / **13**: 122408-62-2 / **14**: 54166-20-0 / **15**: 122408-63-3 / **16**: 122408-64-4 / **17**: 122408-65-5 /  $[\text{D}_1]$ -**17**: 122408-70-2 / **18**: 122408-66-6 /  $[\text{D}_1]$ -**18**: 122408-71-3 / **19**: 1120-56-5 / **21**: 122408-67-7 / **22**: 122408-68-8 / **23**: 3017-71-8 / **25**: 122408-69-9 /  $[\text{D}_3]$ -**25**: 122408-72-4 / **27**: 122408-77-9 /  $[\text{D}_3]$ -**27**: 122408-73-5 /  $[\text{D}_3]$ -**33**: 122423-73-8 /  $[\text{D}_1]$ -**34**: 87245-79-2 /  $[\text{D}_2]$ -**35**: 3947-98-6 /  $[\text{D}_1]$ -**47**: 122408-74-6 /  $[\text{D}_1]$ -**48**: 122408-75-7 /  $[\text{D}_5]$ -**49**: 122408-76-8 /  $\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$ : 593-60-2 /  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$ : 776-74-9 /  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCH}_3$ : 1754-88-7

<sup>1</sup> A. Maercker, K. Weber, *Liebigs Ann. Chem.* **756** (1972) 20.

<sup>2</sup> Definition: J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734; vgl. C. J. M. Stirling, *Chem. Rev.* **78** (1978) 517.

<sup>3</sup> W. Berkulin, *Diplomarbeit*, Univ.-Gesamthochschule Siegen, 1979.

<sup>4</sup> K. J. Crowley, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 5692.

<sup>5</sup> R. D. Kimbrough jr., R. D. Hanrock jr., *Chem. Ind.* **1965**, 1180.

<sup>6</sup> J. Mulzer, T. Kerkmann, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3620.

<sup>7</sup> Ausprobiert wurden Verfahren nach E. J. Corey, K. Achiwa, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 3667; G. Wittig, W. Böll, K. H. Krück, *Chem. Ber.* **95** (1962) 2514; C. Burford, F. Cooke, E. Ehlinger, P. Magnus, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4536; F. Cooke, P. Magnus, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 513; P. Magnus, G. Roy, *ibid.* **1979**, 822; A. Krief, *Tetrahedron* **36** (1980) 2531.

<sup>8</sup> T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Synthesis* **1981**, 32.

<sup>9</sup> A. Maercker, K. Weber, *Liebigs Ann. Chem.* **756** (1972) 43; vgl. Information Nr. 25 der Fa. Otto Fritz GmbH, Normschliff-Aufbaugeräte, D-6238 Hofheim (Taunus).

<sup>10</sup> Vgl. V. R. Sandel, H. H. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2328.

<sup>11</sup> Die Bezeichnung „protophile Etherspaltung“ zur Unterscheidung von der „nucleophilen Etherspaltung“ wurde erstmals von Köbrich vorgeschlagen: G. Köbrich, A. Baumann, *Angew. Chem.* **85** (1973) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 856. Übersicht über Etherspaltungen mit Organoalkalimetall-Verbindungen und Alkalimetallen: A. Maercker, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 972.

<sup>12</sup> Vgl. A. Maercker, J. Troesch, *J. Organomet. Chem.* **102** (1975) C1.

- <sup>13</sup> A. Maercker, W. Theysohn, *Liebigs Ann. Chem.* **747** (1971) 70.
- <sup>14</sup> J. Hartmann, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* **59** (1976) 453; M. Schlosser, P. Schneider, *ibid.* **63** (1980) 2404.
- <sup>15</sup> J. Hartmann, M. Schlosser, *Synthesis* **1975**, 328.
- <sup>16</sup> A. Maercker, W. Berkulin, P. Schiess, *Angew. Chem.* **95** (1983) 248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 246.
- <sup>17</sup> A. Maercker, W. Berkulin, P. Schiess, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 1701.
- <sup>18</sup> J. J. Eisch, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 707.
- <sup>19</sup> Übersicht: U. Schöllkopf in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Eds.), 4. Aufl., Bd. XIII/1, S. 160, Thieme, Stuttgart 1970.
- <sup>20</sup> L. Schanne, M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4245.
- <sup>21</sup> C. J. Collins, H.-P. Hombach, B. Maxwell, M. C. Woody, B. M. Benjamin, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 851.
- <sup>22</sup> E. Grovenstein jr., A. M. Bhatti, D. E. Quest, D. Sengupta, D. VanDerveer, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6290.
- <sup>23</sup> Übersicht: H. F. Ebel in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Eds.), 4. Aufl., Bd. XIII/1, S. 405, Thieme, Stuttgart 1970.
- <sup>24</sup> Vgl. L. R. Krepski, A. Hassner, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2879; D. A. Bak, W. T. Brady, *ibid.* **44** (1979) 107.
- <sup>25</sup> Vgl. A. E. Greene, J.-P. Deprés, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4003.
- <sup>26</sup> C. J. Michejda, R. W. Cornick, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 1046.
- <sup>27</sup> Vgl. C. A. Brown, D. Barton, S. Sivaram, *Synthesis* **1974**, 434.
- <sup>28</sup> Vgl. S. R. Wilson, L. R. Phillips, K. J. Natalie jr., *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3340.
- <sup>29</sup> F. G. Bordwell, P. S. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 1593.
- <sup>30</sup> Einzelheiten: W. Berkulin, *Dissertation*, Univ.-Gesamthochschule Siegen 1982.
- <sup>31</sup> J. W. Connolly, G. Urry, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 645.
- <sup>32</sup> D. Seyferth, W. Freyer, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 2604.

[199/89]

Aminobenzole, 21<sup>1)</sup>

# Elektronen-Transfer bei den Reaktionen von Halogen- $\sigma$ -Komplexen des 1,3,5-Tris(1-pyrrolidinyl)benzols mit Nucleophilen

 Franz Effenberger\*, Peter Bäuerle<sup>2a)</sup>, Walter Seufert<sup>2b)</sup> und Wolf-Dieter Stohrer<sup>2c)</sup>

 Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,  
 Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 29. Juni 1989

**Key Words:** Triaminobenzenes /  $\sigma$ -Complexes, stable halogeno / Electron transfer

## Aminobenzenes, 21<sup>1)</sup>. – Electron Transfer in the Reactions of Halogeno $\sigma$ -complexes of 1,3,5-Tris(1-pyrrolidinyl)benzene with Nucleophiles

Iodo, bromo, chloro, and thiocyanato  $\sigma$ -complexes **4**, accessible as crystalline compounds from 1,3,5-tris(1-pyrrolidinyl)benzene (**1**) with halogens and dirhodon, respectively, react with nucleophiles or bases under dehalogenation, deprotonation, dimerization, or H  $\sigma$ -complex formation. The product formation depends on the redox potentials of the  $\sigma$ -complexes (acceptors) and the nucleophiles (donors), on the leaving tendency of the substituents on C-1 of the  $\sigma$ -complexes, and on the reaction time. The unexpected reactions are interpreted

by an electron transfer from the nucleophile **Y** to the  $\sigma$ -complex **A**<sup>+</sup> to give the radical **A**<sup>•</sup>, a subsequent heterolytic dissociation to the 1,3,5-tris(1-pyrrolidinyl)benzene radical cation **C**<sup>•+</sup>, and its follow-up reactions (addition of nucleophiles, dimerization, and H abstraction). The H  $\sigma$ -complex **6** results as the most stable final product after long reaction times because of its lowest acceptor properties and the poor nucleofugal leaving tendency of a hydride ion.

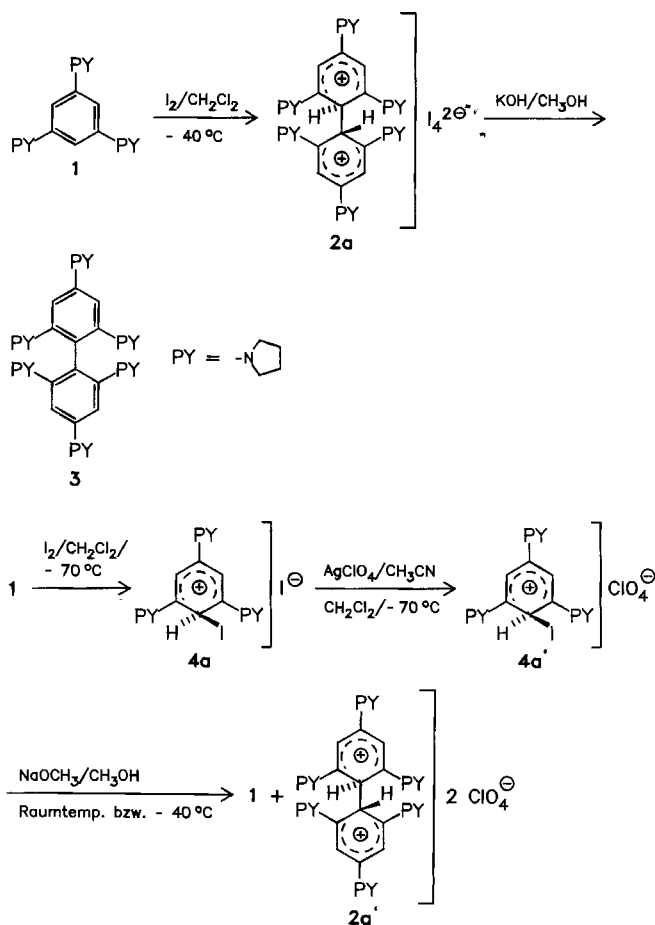
$\sigma$ -Komplexe (Wheland intermediates) wurden aus 1,3,5-Triaminobenzolen mit einer Reihe von Elektrophilen in kristalliner Form erhalten<sup>3)</sup>. Mit Basen lassen sich Alkyl-, Acyl- und Sulfonyl- $\sigma$ -Komplexe glatt zu den entsprechend substituierten Aromaten deprotonieren<sup>4b)</sup>, während Brom- $\sigma$ -Komplexe in Abhängigkeit von der Base unterschiedliche Produkte liefern<sup>4a,5)</sup>. Die auch bei tiefen Temperaturen rasch und unter deutlichen Farbänderungen ablaufenden Reaktionen sowie die Bildung von Biphenylen<sup>4a)</sup> ließen vermuten, daß bei den Reaktionen der Halogen- $\sigma$ -Komplexe mit Nucleophilen (Basen) kein normaler nucleophiler Austausch erfolgt, sondern Radikalzwischenstufen durchlaufen werden.

### Darstellung von 1-Iod-2,4,6-tris(1-pyrrolidinyl)-cyclohexadienylum-Salzen

Im Gegensatz zu der in früheren Arbeiten beschriebenen Darstellung der Brom-, Chlor- und Thiocyanato- $\sigma$ -Komplexe **4b–d** durch Umsetzung von Tris(1-pyrrolidinyl)benzol (**1**) mit Brom, Chlor bzw. Dirhodon<sup>4,5)</sup> schlugen alle Versuche fehl, einen Iod- $\sigma$ -Komplex durch elektrophile Iodierung von 1,3,5-Triaminobenzolen mit verschiedenen Iodierungs-Agentien (I<sub>2</sub>, ICl bzw. ICN) herzustellen<sup>4a,6)</sup>. Bei der Umsetzung von 1,3,5-Tris(1-piperidinyl)- und 1,3,5-Tris(4-morpholinyl)benzol mit Brom oder Halogencyanen haben wir dimere  $\sigma$ -Komplexe erhalten, die sich zu den entsprechenden Biphenylen deprotonieren lassen<sup>6)</sup>.

Um vergleichende Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der Halogen- $\sigma$ -Komplexe **4** mit Nucleophilen durchführen zu können, haben wir uns noch einmal mit der Darstellung eines Iod- $\sigma$ -Komplexes beschäftigt.

Bei –40 °C erhielten wir aus **1** und Iod in Dichlormethan ausschließlich den dimeren  $\sigma$ -Komplex **2a**, der mit Base das



Biphenyl **3** ergibt; dagegen konnten wir bei  $-70^\circ\text{C}$  jetzt auch den Iod- $\sigma$ -Komplex **4a** isolieren. Das als braunes Pulver anfallende instabile Iodid **4a** zersetzt sich in Lösung schon oberhalb von  $-40^\circ\text{C}$ , läßt sich jedoch mit Silberperchlorat bei  $-70^\circ\text{C}$  in das bei Raumtemperatur stabile Perchlorat **4a'** überführen. Versuche, **4a'** mit Basen ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ ,  $\text{KOH}$ ) zum Iod-substituierten Aromaten zu deprotonieren, schlugen fehl; selbst bei tiefer Temperatur wurde nur der dimere  $\sigma$ -Komplex **2a''** und Ausgangsaromat **1** gefunden.

Die beobachteten Produktbildungen bei der Iodierung von **1** bei verschiedenen Temperaturen sind für die Diskussion des Mechanismus der Reaktionen elektronenreicher Aromaten mit Elektrophilen von allgemeinem Interesse. Neben dem konventionellen Mechanismus des Zweielektronenübergangs werden bei elektrophilen Aromatensubstitutionen in neuerer Zeit auch Elektronentransfer-Reaktionen mit Radikalkationen als Zwischenstufen diskutiert<sup>6-8</sup>). Durch Anwendung und Weiterentwicklung der Markush-Theorie konnten Ebersson et al.<sup>9</sup>) anhand energetischer Überlegungen zeigen, daß z. B. Nitrierungen selbst bei deutlich exergonischem Elektronentransfer (ET) nicht über einen ET ablaufen, da die ET-Geschwindigkeit zu langsam ist. Die aufgrund von Folgereaktionen bei diesen Nitrierungen zu fordernden Radikalkationen müssen folglich durch homolytische Dissoziation der normal gebildeten  $\sigma$ -Komplex-Zwischenstufen<sup>1</sup>) entstehen. Im Falle der Iodierung von **1** kann diese Art der Radikalkationen-Bildung aufgrund unserer experimentellen Befunde eindeutig ausgeschlossen werden, da eine homolytische Spaltung der C-I-Bindung bei dem bei Raumtemperatur weitgehend stabilen Iod- $\sigma$ -Komplex **4a'** (Perchlorat als Anion) vergleichbar gut erfolgen müßte wie bei dem bereits bei  $-40^\circ\text{C}$  instabilen Iod- $\sigma$ -Komplex **4a** (Iodid als Anion). Eine Deutung für die unterschiedlichen Stabilitäten von **4a** und **4a'** und die unerwartete Produktbildung bei der Umsetzung von **4a'** mit Basen wird später gegeben.

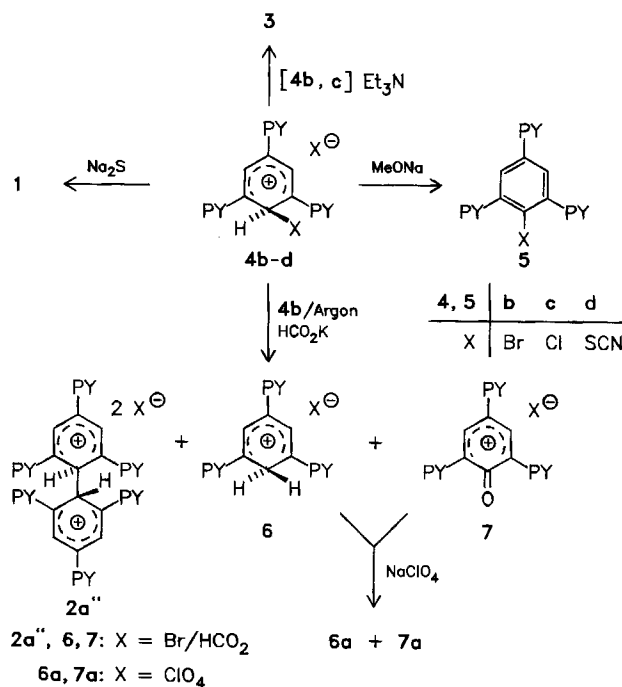
### Reaktionen von Halogen- $\sigma$ -Komplexen mit Nucleophilen

Bei vorsichtiger Arbeitsweise entstehen aus **1** mit Brom, Chlor und Dirhodan in Dichlormethan bzw. Chloroform die  $\sigma$ -Komplexe **4b-d** (Schema 1), die sich aus den dunkelroten Lösungen mit Diethylether als orangefarbene bis rote Kristallpulver ausfällen lassen<sup>4,5</sup>) und im Festzustand bei Raumtemperatur weitgehend stabil sind. Völlig unerwartet und vielseitig ist jedoch ihre Reaktionsweise mit Basen bzw. Nucleophilen. Alkyl-, Acyl- und Sulfonyl-substituierte  $\sigma$ -Komplexe von Tris(1-pyrrolidiny)benzol reagieren sowohl mit Natriummethylat in Methanol als auch mit Trialkylaminen in Chloroform zu den entsprechend substituierten Triaminobenzolen<sup>3,4</sup>), die Halogen- $\sigma$ -Komplexe **4b-d** bilden jedoch nur mit starken Basen ( $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$ ) unter Deprotonierung Halogen-substituierte Aromaten **5**<sup>4,5</sup>), während mit der schwächeren Base Triethylamin in Chloroform die Brom- und Chlor- $\sigma$ -Komplexe **4b,c** ausschließlich das Biphenyl **3**<sup>4a)</sup> ergeben.

Zur Klärung dieser unerwarteten Befunde haben wir die Reaktionsweise der Halogen- $\sigma$ -Komplexe **4** mit weiteren

Nucleophilen am Beispiel des Brom- $\sigma$ -Komplexes **4b** untersucht.

Mit Natriumsulfid erfolgte nach kurzer Reaktionszeit bei Raumtemperatur Enthalo-genierung von **4b** zum Ausgangsaromaten **1**, der aus der methanolischen Reaktionslösung mit ca. 50proz. Ausbeute isoliert wurde. Mit Kaliumformiat erhielten wir nach 20 min Reaktionszeit bei Raumtemperatur unter Argon eine geringe Menge (ca. 7%) des entsprechenden dimeren  $\sigma$ -Komplexes **2a''**, der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch identifiziert und zum Biphenyl **3** deprotoniert wurde. Als Hauptprodukt entstand ein 1:1-Gemisch aus H- $\sigma$ -Komplex **6** und Oxidationsprodukt **7** (Ausbeute jeweils 42%). Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Perchlorat-Gemisches **6a/7a** zeigen zwei verschiedene Signale im Verhältnis 1:1, die den Protonen 3-, 5-H des H- $\sigma$ -Komplexes **6a** ( $\delta = 4.85$ , Lit.<sup>6</sup>)  $\delta = 4.88$ ) und des 1-Oxo- $\sigma$ -Komplexes **7a** ( $\delta = 5.3$ ) zugeordnet werden können. Der  $\sigma$ -Komplex **7a** wurde von uns bereits früher durch Oxidation von **1** mit Silbernitrat in Dimethylformamid bei  $-5^\circ\text{C}$  und anschließendem Anionenaustausch mit Natriumperchlorat dargestellt (s. Exp. Teil). Zum weiteren Konstitutionsbeweis wurde aus dem Perchlorat-Gemisch **6a/7a** der 1-Oxo- $\sigma$ -Komplex **7a** abgetrennt und der H- $\sigma$ -Komplex **6a** mit Natriummethylat in den Ausgangsaromaten **1** übergeführt.

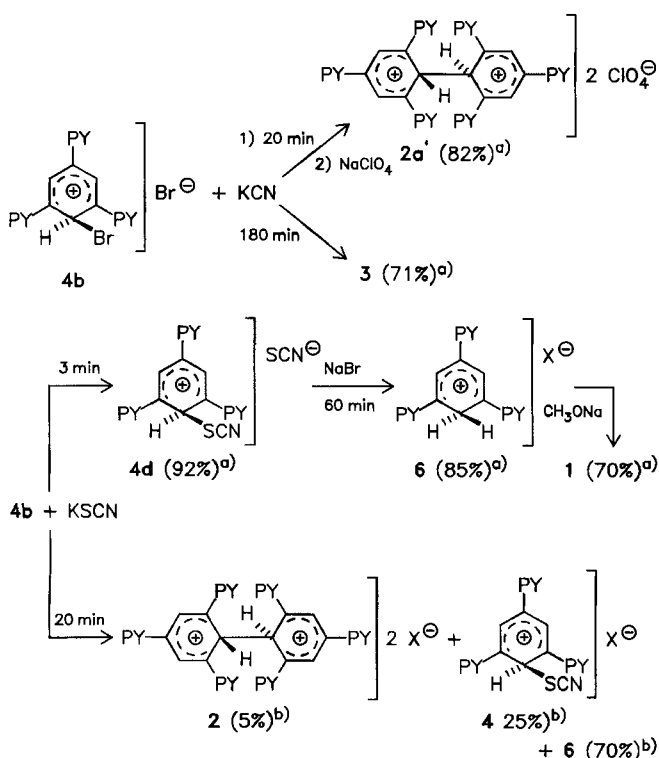


Unerwartet war die unterschiedliche Reaktionsweise des Brom- $\sigma$ -Komplexes **4b** gegenüber Kaliumcyanid und Kaliumthiocyanat: Unter vergleichbaren Bedingungen (Raumtemperatur, methanolische Lösung) isolierten wir bei den Umsetzungen mit Kaliumcyanid nach 20 min praktisch ausschließlich den dimeren  $\sigma$ -Komplex **2** (Ausbeute 82% nach Überführung in das Perchlorat **2a'**) und nach 3 h als dessen Deprotonierungsprodukt das Biphenyl **3** (Ausbeute 71%); mit Kaliumthiocyanat erhielten wir bereits nach 3 min den Thiocyanato- $\sigma$ -Komplex **4d** (Ausbeute 92%), während nach



20 min ein Gemisch aus Thiocyanato-Komplex **4**, monomeren H- $\sigma$ -Komplex **6** und dimerem  $\sigma$ -Komplex **2** (2:4:6 = 5:25:70)  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen wurde; die Anionen dieser Komplexe ( $\text{Br}^-$  bzw.  $\text{SCN}^-$ ) können naturgemäß  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht bestimmt werden.

Bei der Umsetzung von **4d** mit Natriumbromid entsteht unter analogen Bedingungen nach 60 min ausschließlich der monomere H- $\sigma$ -Komplex **6** als orangefarbenes Kristallpulver, das zur Identifizierung wiederum in den Ausgangsaromaten **1** zurückverwandelt wurde.



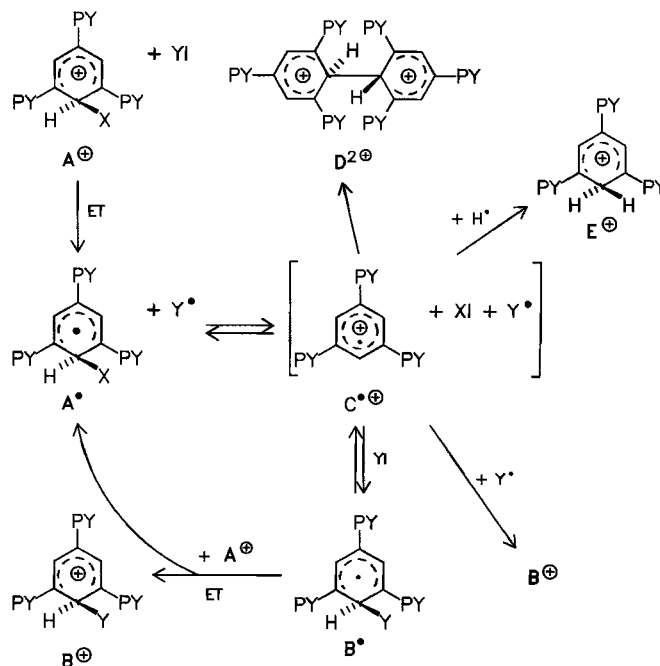
<sup>a)</sup>Präp. Ausb. - <sup>b)</sup> $^1\text{H-NMR}$ -spektrosk. Zusammensetzung des Produktgemisches. - X = Br/SCN

### Mechanismus der Reaktionen von Halogen- $\sigma$ -Komplexen mit Nucleophilen

Wie bereits erwähnt, laufen die oben beschriebenen Reaktionen auch bei niedriger Temperatur sehr rasch und unter deutlichen Farbänderungen ab. Die Produkte, die bei den Umsetzungen des Brom- $\sigma$ -Komplexes **4b** mit Kaliumcyanid, Kaliumformiat oder Kaliumthiocyanat nach längeren Reaktionszeiten entstehen, sind durchaus vergleichbar mit den bei der Oxidation von **1** erhaltenen Verbindungen<sup>1,6</sup>. Da bei dieser Oxidation Radikalkationen als entscheidende Reaktionszwischenstufen gesichert wurden<sup>1,6</sup>, können auch bei den Umsetzungen der Halogen- $\sigma$ -Komplexe **4** Radikalkationen als Reaktionszwischenstufen angenommen werden. Der Austausch von Bromid in **4b** am sekundären C-1-Atom gegen die Thiocyanato-Gruppe zu **4d** verläuft bei Raumtemperatur so rasch (in 3 min), daß eine normale nucleophile Substitution nach einem  $\text{S}_{\text{N}}1$ - oder einem  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus auszuschließen ist. Wir nehmen des-

halb für die Reaktionen der Halogen- $\sigma$ -Komplexe mit Nucleophilen als ersten Reaktionsschritt einen Elektronentransfer vom Nucleophil auf den kationischen  $\sigma$ -Komplex unter Bildung einer Radikalzwischenstufe und die in Schema 1 aufgeführten Folgereaktionen an.

Schema 1



Der  $\sigma$ -Komplex **A**<sup>+</sup> reagiert mit dem Nucleophil  $\text{YI}$  unter Elektronentransfer zu **A**<sup>•</sup> und  $\text{Y}^•$ . Ist  $\text{XI}$  ein gutes Nucleofug, so kommt es zur Dissoziation unter Bildung eines Radikalkations **C**<sup>•+</sup>. Dieses kann nun durch einfache Addition des Radikals  $\text{Y}^•$  den  $\sigma$ -Komplex **B**<sup>+</sup> oder durch Addition von überschüssigem  $\text{YI}$  das Radikal **B**<sup>•</sup> bilden, es kann aber auch zu **D**<sup>2+</sup> dimerisieren oder unter H-Abstraktion z. B. aus dem Lösungsmittel den H- $\sigma$ -Komplex **E**<sup>+</sup> bilden. Das Radikal **B**<sup>•</sup> kann seinerseits mit **A**<sup>+</sup> unter Elektronentransfer zum Substitutionsprodukt **B**<sup>+</sup> reagieren, wobei **A**<sup>•</sup> zurückgebildet wird und wieder in den Reaktionscyclus eintreten kann. Die Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionsschritte und die Produktbildung hängen im wesentlichen von den Redoxpotentialen der Acceptoren ( $\sigma$ -Komplexe) und der Donatoren (Nucleophile) sowie der Nucleofugie der Austrittsgruppen in den  $\sigma$ -Komplexen ab.

Von den Redoxpotentialen her ist es leicht verständlich, daß ein ET von  $\text{SCN}^-$  auf den Brom- $\sigma$ -Komplex **A**<sup>+</sup> (X = Br) leichter erfolgt ( $\Delta E \approx 0.6$  eV) als ein ET von  $\text{Br}^-$  auf den Rhodano- $\sigma$ -Komplex **A**<sup>+</sup> (X = SCN) ( $\Delta E \approx 1.1$  eV). Am ungünstigsten ist ein ET von einem Nucleophil auf den H- $\sigma$ -Komplex **E**<sup>+</sup>, der z. B. im Falle von  $\text{Br}^-$  als Nucleophil nahezu 2 eV erfordern würde. Cyanid weist im Vergleich zu den anderen Nucleophilen ein relativ hohes Oxidationspotential (s. Tab. 1) auf und ist deshalb sowohl für einen ET als auch für eine Addition weniger gut geeignet.

Daß neben den Redoxpotentialen auch die Austrittstendenz der nucleofugen Gruppen und das Gegenion für das

Tab. 1. Cyclovoltammetrisch bestimmte Redoxpotentiale verschiedener  $\sigma$ -Komplexe  $A^+$  (Perchlorate) und verschiedener Nucleophile unter vergleichenden Bedingungen (s. Exp. Teil)

$A^+$	X	$E^{\text{Red}/2}$ [V] (vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) <sup>a,b)</sup>	Nucleophil	$E^{\text{Ox}/2}$ [V] (vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ )	$E^{\text{Ox}/2}$ [V] (vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) <sup>c)</sup>
<b>4a'</b>	I	-0.10	$\text{I}^-$ <sup>d,e)</sup>	-0.15	-0.16 <sup>10a)</sup>
<b>4b'</b>	Br	-0.33	$\text{SCN}^-$ <sup>f)</sup>	0.25	$\approx 0.40$ <sup>10b)</sup>
<b>4d'</b>	SCN	-0.75	$\text{Et}_3\text{N}$	0.33	$\approx 0.45$ <sup>10c)</sup>
<b>4c'</b>	Cl	-0.77	$\text{Br}^-$ <sup>d)</sup>	0.39	0.40 <sup>10d)</sup>
<b>2a'</b>	Dimer	-1.37	$\text{CN}^-$ <sup>f)</sup>	0.68	0.70 <sup>10d)</sup>
<b>6a</b>	H	-1.58	$\text{Cl}^-$ <sup>d,g)</sup>	0.70	0.70 <sup>10d)</sup>

<sup>a)</sup> Bestimmung der Halbstufenpotentiale s. Exp. Teil. — <sup>b)</sup> Es handelt sich um irreversible Reduktionsprozesse. — <sup>c)</sup> Werte in Lit.<sup>10b)</sup> umgerechnet mit  $E$  vs. NHE  $\approx E$  vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+ = -0.6$  V; Werte in Lit.<sup>10c)</sup> umgerechnet mit  $E$  vs. SCE  $\approx E$  vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+ = -0.25$  V. — <sup>d)</sup> Die angegebenen Potentiale beziehen sich auf das Redoxpaar  $\text{Hal}^-/\text{Hal}_2$ . — <sup>e)</sup> Vermessen als  $\text{I}_2$ . — <sup>f)</sup> Vermessen als Tetrabutylammonium-Salz, das nach Lit.<sup>11)</sup> aus dem entsprechenden Kaliumsalz hergestellt wurde. — <sup>g)</sup> Vermessen als Tetraethylammonium-Salz.

Reaktionsverhalten der  $\sigma$ -Komplexe entscheidend ist, geht z. B. eindeutig aus der abgestuften Stabilität der Halogen- $\sigma$ -Komplexe hervor. In Lösung ist der Iod- $\sigma$ -Komplex **4a** mit Iodid als Gegenion ( $\Delta E \approx 0$  eV) nur unterhalb  $-40^\circ\text{C}$ , der Brom- $\sigma$ -Komplex **4b** mit Bromid als Gegenion ( $\Delta E \approx +0.8$  eV) dagegen bis  $60^\circ\text{C}$  und der Chlor- $\sigma$ -Komplex **4c** mit Chlorid als Gegenion ( $\Delta E \approx +1.5$  eV) bis über  $80^\circ\text{C}$  stabil. Die Stabilität des Perchlorats **4a'** beruht offensichtlich darauf, daß vom wenig nucleophilen und schwer oxidierbaren Perchlorat-Anion kein ET auf den Iod- $\sigma$ -Komplex **4a** erfolgen kann. Für die Geschwindigkeit der Addition der Nucleophilen **Y** an das Radikalkation  $C^+$  zu den Radikalzwischenstufen **B'** ist ebenfalls eine Korrelation mit der Nucleophilie von **Y** anzunehmen, d. h. die Geschwindigkeit dieser Addition wird in der Reihenfolge  $\text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{CN}^-$  abnehmen. Damit wird verständlich, daß bei den Reaktionen mit Kaliumcyanid kein Cyano- $\sigma$ -Komplex nachgewiesen werden konnte.

Starke Basen mit relativ hohem Oxidationspotential reagieren mit  $\sigma$ -Komplexen unter Deprotonierung (**4b**  $\rightarrow$  **5b**), wobei die Deprotonierung durch zunehmende Acidität des H-Atoms am C-1 in Abhängigkeit vom induktiven Einfluß des Halogen-Substituenten ( $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ) begünstigt wird. Im Falle des Iod- $\sigma$ -Komplexes **4a'** (Perchlorat) könnte auch eine sterische Hinderung im Iod-2,4,6-tris(1-pyrrolinyl)benzol für das Ausbleiben der Deprotonierung verantwortlich sein.

Der H- $\sigma$ -Komplex  $E^+$ , der das negativste Redoxpotential ( $-1.58$  V) und die schlechteste nucleofuge Austrittsgruppe — nämlich das Hydrid-Ion — aufweist, ist aus den angeführten Gründen am stabilsten. Dies führt dazu, daß bei zunehmender Reaktionszeit der Anteil an  $E^+$  zunimmt (vgl. die Reaktionen von **4b** mit Kaliumthiocyanat).

Ein besonderer Fall ist der dimere  $\sigma$ -Komplex  $D^{2+}$ . Eine Reduktion durch ET ist energetisch ähnlich ungünstig wie bei  $E^+$ , die Austrittstendenz des Aromaten **1** ist jedoch so groß, daß man seine Spaltung auch über den vorgeschla-

genen ET-Mechanismus annehmen kann, zumal eine für die Spaltung günstige Konformation vorliegt<sup>1)</sup>.

Die Produktbildung und ihre Zeitabhängigkeit bei der Umsetzung der Halogen- $\sigma$ -Komplexe **4** mit Basen bzw. Nucleophilen sind mit Hilfe dieser angeführten Kriterien ohne Schwierigkeiten zu verstehen.

Ob für den nucleophilen Austausch (**4b**  $\rightarrow$  **4d**) der in Schema 1 angedeutete Radikalkettenmechanismus zutrifft, ist schwer zu entscheiden, da der Start der Kettenreaktion durch Nucleophile erfolgt, die in mindestens äquimolaren Mengen, meist sogar im Überschuß, im Reaktionssystem vorhanden sind bzw. bei den Reaktionen jeweils wieder austreten.

Wir haben deshalb die Reaktion des Brom- $\sigma$ -Komplexes **4b** mit Kaliumthiocyanat bezüglich der Kriterien einer Radikalkettenreaktion bzw. Elektronentransferkatalyse (ETC)<sup>12)</sup> überprüft. Dieses Konzept wurde unter anderem zur Erklärung von nucleophilen Substitutionsreaktionen an Aromaten herangezogen, die nach einem  $S_{RN}1$ -Mechanismus ablaufen<sup>13)</sup>. Obwohl wir eine Kettenreaktion nicht eindeutig nachweisen konnten, deuten experimentelle Befunde — wie z. B. die Unterdrückung der Substitutionsreaktion durch Abfangreagentien sowie eine Beschleunigung der Reaktionen durch Licht — deutlich auf eine solche hin. So führt die Zugabe des Radikalfängers *N,N*-Diphenylpicrylhydrazyl (NDPPH)<sup>14)</sup> bei der Umsetzung von **4b** mit Kaliumthiocyanat unter sonst identischen Bedingungen (1 min, Raumtemperatur, Methanol) zu anderen Produktverhältnissen: nach der Aufarbeitung wird noch unumgesetzter Brom- $\sigma$ -Komplex **4b**, ein größerer Anteil an Thiocyanato- $\sigma$ -Komplex **4d** und ein geringerer Anteil an H- $\sigma$ -Komplex **6** gefunden.

Tab. 2. Reaktion des Brom- $\sigma$ -Komplexes **4b** mit Kaliumthiocyanat in Methanol bei Raumtemperatur unter verschiedenen Bedingungen (Reaktionsdauer 1 min)

NDPPH [mmol]	$h\nu$ <sup>a)</sup>	Produktverhältnis <sup>b)</sup> <b>4b</b> : <b>4d</b> : <b>6</b>
0.5	x	6 : 73 : 20
—	x	0 : 60 : 40
—	— <sup>c)</sup>	0 : >95 : <5

<sup>a)</sup> Bei Tageslicht. — <sup>b)</sup>  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. — <sup>c)</sup> Unter Lichtausschluß.

NDPPH als Radikalfänger unterdrückt also sowohl die Substitutionsreaktion als auch die Weiterreaktion von **4d** zum H- $\sigma$ -Komplex **6**. Führt man die Reaktion **4b**  $\rightarrow$  **4d** zum Vergleich unter völliger Abdunkelung der Apparatur durch (Reaktionszeit 1 min), so erfolgt zwar keine Verlangsamung der Substitutionsreaktion mehr, es entsteht aber der Thiocyanato- $\sigma$ -Komplex **4d** mit mehr als 95proz. Ausbeute, d. h. die Bildung des H- $\sigma$ -Komplexes **6** als stabilstes Folgeprodukt in der Reaktionskette wird fast vollständig unterdrückt (Tab. 2). Beispiele für  $S_{RN}1$ -Reaktionen, die durch Licht stark beschleunigt werden, sind bekannt<sup>15)</sup>, ebenso wie Befunde für einen ETC-Mechanismus bei der Induzierung einer radikalischen Polymerisation von Styrol<sup>16)</sup>. Wir konn-

ten durch die bei unserem Modellsystem während der Reaktion entstehenden radikalischen Zwischenstufen allerdings keine Induzierung der Polymerisation von Styrol oder Methacrylat nachweisen.

Unter Berücksichtigung aller Befunde postulieren wir, daß bei den beschriebenen Reaktionen ein  $S_{RN}1$ -ähnlicher Kettenmechanismus vorliegt, der durch einen ET vom Nucleophil auf den Halogen- $\sigma$ -Komplex ausgelöst wird. Die nachfolgend aufgeführten spektroskopischen und elektrochemischen Untersuchungen sowie Rechnungen unterstützen unsere Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus.

### Spektroskopische Eigenschaften der Halogen- und H- $\sigma$ -Komplexe 4 und 6 im Vergleich mit rechnerischen Daten

$^1\text{H-NMR}$ -, UV/VIS- und elektrochemische Untersuchungen zeigen im Zusammenhang mit rechnerischen Daten, daß Eigenschaften und Reaktionsverhalten der Halogen- $\sigma$ -Komplexe **4a'**–**c'** vor allem durch die C-1–Halogen-Bindung bestimmt werden (Tab. 3), d.h. die physikalischen Eigenschaften dieser  $\sigma$ -Komplexe ähneln eher denen der Alkyl- als denen der Arylhalogenide.

Tab. 3.  $^1\text{H-NMR}$ - ( $\text{CDCl}_3$ , TMS als int. Standard), UV/VIS-spektroskopische ( $5 \times 10^{-4}$  M in MeOH), elektrochemische ( $5 \times 10^{-4}$  M in  $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$  0.1 M) und rechnerische Daten der Halogen- $\sigma$ -Komplexe  $\text{A}^+$  (Perchlorate) im Vergleich zum H- $\sigma$ -Komplex **6a** (Perchlorat)

$\text{A}^+$ (X)	$^1\text{H-NMR}$	UV/VIS		EC	Rechn. $E_{\text{LUMO}}$ [eV] <sup>a)</sup>
	1-H, 3-,5-H $\delta$	n, $\pi^*$ $\lambda(\epsilon)$ in nm [ $f$ ] <sup>b)</sup>	$\pi, \pi^*$ $\lambda(\epsilon)$ in nm	$E_{\text{Red},1/2}$ [V] (vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ )	
<b>6a</b> (H)	3.85,	—	390 (14400)	-1.53	-4.837
	4.85		307 (25000)		
			241 (35200)		
<b>4a'</b> (I)	5.08,	490—	384 (12600)	-0.10	-5.140
	4.87	500 (2400)	298 (15600)		
		[0.07]	252 (19600)		
<b>4b'</b> (Br)	5.46,	480 (5600)	360 (15200)	-0.33	-5.239
	4.82	[0.11]	250 (18600)		
<b>4c'</b> (Cl)	5.54,	440 ( $\approx$ 4200)	400 ( $\approx$ 4300)	-0.78	-5.263
	4.82	[ $\approx$ 0.12]	313 (9000)		
			242 (16600)		

<sup>a)</sup> LUMO-Energien für die entsprechenden 4-Amino-2,6-methylaminocyclohexadienyl-Komplexe. — <sup>b)</sup> Oszillatorstärke  $f$  berechnet nach  $f \approx 4.32 \times 10^{-9} \epsilon(\tilde{\nu})\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ <sup>17)</sup>.

Im Vergleich zu den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten des H- $\sigma$ -Komplexes **6d'** sind die 1-H-Atome am  $\text{sp}^3\text{-C-1}$ -Atom der Halogen- $\sigma$ -Komplexe entsprechend dem elektronenziehenden Charakter des Halogens mit zunehmender Elektronegativität ( $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I} \gg \text{H}$ ) zu tieferem Feld verschoben, während die Signale der Ringprotonen 3-, 5-H des Cyclohexadienyl-Systems von der Art des Halogen-Substituenten nahezu unbeeinflusst sind. So korrelieren die chemischen Verschiebungen der Protonen 1-H mit den berechneten LUMO-Energien und sind direkt vergleichbar mit denen der entsprechenden Iminium-Salze<sup>17)</sup>.

Während das UV/VIS-Spektrum des H- $\sigma$ -Komplexes **6a** ein  $\sigma$ -Komplex-typisches 3-Banden-Spektrum ( $\pi, \pi^*$ -Übergänge) zeigt<sup>6)</sup>, ist bei den Halogen- $\sigma$ -Komplexen eine weitere bathochrom verschobene schwächere Absorption sichtbar. Wir ordnen diese Bande einem  $n, \pi^*$ -Übergang zu, der aufgrund der nachgewiesenen gewinkelten Konformation<sup>6)</sup> des  $\sigma$ -Komplexes durch Wechselwirkung eines freien Elektronenpaares des Halogens mit dem  $\pi$ -System des Cyclohexadienyl-Fragmentes zustande kommt. Ähnlich wie bei den Alkyl- ( $n, \sigma^*$ -) und Arylhalogeniden ( $\pi, \pi^*$ -) oder  $\alpha$ -Halogenketonen ( $n, \pi^*$ -Übergang)<sup>18)</sup> sind diese Übergänge um so langwelliger verschoben, je geringer die Elektronegativität des entsprechenden Halogens ist. So hat der Iod- $\sigma$ -Komplex **4a'** die am stärksten bathochrom verschobene sehr breite und flache Absorptionsbande ( $\lambda_{\text{max}} = 490 - 500$  nm), während sich bei dem Chlor- $\sigma$ -Komplex **4c'** der  $n, \pi^*$ - und der längstwellige  $\pi, \pi^*$ -Übergang bereits überlagern ( $\lambda_{\text{max}} = 440$  nm). Im Gegensatz zu den oben genannten Verbindungen nimmt bei den Halogen- $\sigma$ -Komplexen **4** die Oszillatorstärke  $f$  bzw. die Übergangswahrscheinlichkeit des formal „verbotenen“  $n, \pi^*$ -Übergangs mit größer werdenden Bindungslängen und Abwinkelungen der C–Halogen-Bindung<sup>6)</sup> vom Chlor- $\sigma$ - zum Iod- $\sigma$ -Komplex (von **4c'** zu **4a'**) hin ab.

Die cyclovoltammetrisch bestimmten irreversiblen Reduktionspotentiale der Halogen- $\sigma$ -Komplexe **4a'**–**c'** (s. Tab. 1) zeigen eine starke Abhängigkeit vom Halogen-Substituenten; ihre Abstufung entspricht der der  $\alpha$ -Halogenketone<sup>19)</sup>, Alkyl-<sup>20)</sup> oder Arylhalogenide<sup>21)</sup>.

MNDO-Rechnungen und Grenzorbitalwechselwirkungsdiagramme (Abb. 1) ergeben, daß das LUMO eines Halogen- $\sigma$ -Komplexes  $\Psi_3 + \sigma_{\text{C-X}}^*$  (in das bei der Reduktion

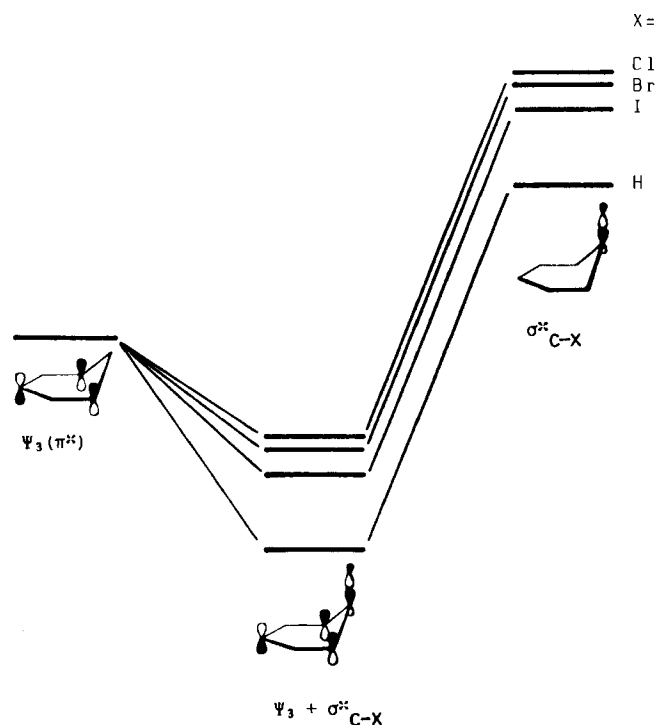


Abb. 1. Grenzorbital-Wechselwirkungsdiagramme der 1-Halogen- und 1-H- $\sigma$ -Komplexe **4a'**–**c'** bzw. **6a**

ein Elektron übertragen wird) durch Mischung des unbesetzten  $\Psi_3$ -Orbitals des Cyclohexadienylum-Fragments und des  $\sigma_{\text{C-Hal}}^*$ -Orbitals der C-1-Halogen-Bindung entsteht.

Die gefundene Abstufung der Reduzierbarkeit der Halogen- $\sigma$ -Komplexe **4a'**–**c'** korreliert mit den berechneten LUMO-Energien (Tab. 3), den Abwinkelungen und den Bindungslängen der C-1-Halogen-Bindung<sup>6)</sup>. Demnach besitzt die C–I-Bindung im Iod- $\sigma$ -Komplex **4a'**, der das positivste Reduktionspotential besitzt und am stärksten abgewinkelt ist, die beste Polarisierbarkeit und Delokalisierungsmöglichkeit für das zusätzliche Elektron. Ähnlich der Reduktion von Arylhalogeniden<sup>22)</sup> bringt eine solche Bindungsdehnung eine Stabilisierung des  $\Psi_3 + \sigma_{\text{C-Hal}}^*$ -Orbitals mit sich, und die Ladung am Halogen tendiert zu  $-1$ , während das  $\Psi_3$ -Orbital nahezu unbeeinflusst bleibt.

Neben der energetischen Lage des LUMOs hat auch die Austrittstendenz des Anions  $X^-$  einen Einfluß auf das Reduktionspotential; die Spaltung erfolgt um so schneller, je positiver das Reduktionspotential der zugrundeliegenden Halogen-Verbindungen ist ( $k_{\text{RI}} > k_{\text{RBr}} > k_{\text{RCI}}$ )<sup>22)</sup>. Dies erklärt die schlechtere Reduzierbarkeit des H- $\sigma$ -Komplexes **6a** im Vergleich zu der der Halogen- $\sigma$ -Komplexe **4a'**–**c'**. Trotz seines energetisch tiefer liegenden LUMOs wird **6a** wegen der wesentlich schlechteren Austrittstendenz des Hydrid-Anions aus dem intermediär gebildeten Cyclohexadienylum-Radikal bei negativerem Potential reduziert.

Wir danken Frau Dipl.-Chem. G. Mündl für die Durchführung der Umsetzungen des 1-Brom- $\sigma$ -Komplexes **4b** mit Kaliumformiat, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR: Varian EM 300 (60 MHz) und A 60 (60 MHz), Bruker WP 80 (80 MHz) und HX 90 (90 MHz), TMS als int. Standard. – IR: Perkin-Elmer Registrierphotometer 221. – Iod wurde nach zweifacher Sublimation eingesetzt, absol. Dichlormethan nach Be-gasen mit Rein-Stickstoff.

**2,2',4,4',6,6'-Hexakis(1-pyrrolidinyl)-1,1'-bi(cyclohexadienyl)-dium-tetraiodid (2a)**: Man tropft bei  $-40^\circ\text{C}$  unter Rühren zu der Lösung von 2.54 g (10.0 mmol) Iod in 30 ml absol. Dichlormethan langsam die Lösung von 2.85 g (10.0 mmol) **1** in 30 ml des selben Lösungsmittels, gibt bei  $-40^\circ\text{C}$  absol. Diethylether zu, saugt den  $\sigma$ -Komplex über eine Vakuumfritte ab und trocknet ihn i. Hochvak.; Ausb. 5.30 g (98%) brauner, in üblichen Lösungsmitteln unlöslicher Feststoff, Schmp. 185–186°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1605, 1530$  und  $1425\text{ cm}^{-1}$  ( $\sigma$ -Komplex-charakteristische Dreierbande).

$\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{I}_4\text{N}_6$  (1078.5)

Ber. C 40.09 H 5.04 I 47.06 N 7.78

Gef. C 38.56 H 4.87 I 48.84 N 7.11

**2,2',4,4',6,6'-Hexakis(1-pyrrolidinyl)-1,1'-biphenyl (3)**: Man gibt zu der Suspension von 0.824 g (0.76 mmol) **2a** in 35 ml Dimethylformamid die Lösung von 0.056 g (1.0 mmol) Kaliumhydroxid in 25 ml absol. Methanol. Der unter Aufhellung des Reaktionsgemisches ausfallende farblose Niederschlag wird nach Zugeben von 100 ml Wasser abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet; Ausb. 0.360 mg (83%), Schmp. 323–327°C (Petrolether/Benzol) [Lit.<sup>6)</sup> 322–328°C (Petrolether/Benzol)], <sup>1</sup>H-NMR-Daten identisch mit denen in Lit.<sup>6)</sup>.

**1-Iod-2,4,6-tris(1-pyrrolidinyl)cyclohexadienylum-iodid (4a)**: Man erhält wie unter **2a** beschrieben, jedoch bei  $-70^\circ\text{C}$  5.22 g (97%) **4a** als braunes Pulver, Schmp. 167–170°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1605, 1535$  und  $1430\text{ cm}^{-1}$  ( $\sigma$ -Komplex-charakteristische Dreierbande),  $650\text{ cm}^{-1}$  (C–I).

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{I}_2\text{N}_3$  (539.2)

Ber. C 40.09 H 5.04 I 47.06 N 7.78

Gef. C 39.49 H 5.16 I 47.03 N 7.58

**1-Iod-2,4,6-tris(1-pyrrolidinyl)cyclohexadienylum-perchlorat (4a')**: a) Man tropft bei  $-70^\circ\text{C}$  unter Rühren zu der Lösung von 2.70 g (5.0 mmol) **4a** in 15 ml absol. Dichlormethan die Lösung von 1.04 g (5.0 mmol) Silberperchlorat in 10 ml Acetonitril, rührt 30 min, saugt Silberiodid ab und wäscht es mehrmals mit absol. Dichlormethan. Aus dem Filtrat wird bei  $-70^\circ\text{C}$  mit absol. Diethylether das dunkelviolette Perchlorat ausgefällt und i. Hochvak. getrocknet; Ausb. 2.15 g (84%), spektroskopisch rein, Schmp. 187–189°C. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.08$  (s, 1-H), 4.87 (s, 2H, 3-, 5-H), 3.54 und 2.09 (2 m, jeweils 12  $\text{H}_{\text{P}_3}$ ). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1620, 1530, 1445$  und  $1425\text{ cm}^{-1}$  ( $\sigma$ -Komplex), 645 (C–I),  $620\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{ClO}_4^-$ ). Zur Analyse wird aus Methanol mit Ether umgefällt.

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{ClIN}_3\text{O}_4$  (511.8)

Ber. C 42.24 H 5.31 Cl 6.92 I 24.79 N 8.20

Gef. C 42.58 H 5.38 Cl 7.40 I 23.78 N 8.02

b) Man tropft bei  $-70^\circ\text{C}$  unter Rühren zu der Lösung von 2.54 g (10.0 mmol) Iod in 30 ml absol. Dichlormethan die Lösung von 2.85 g (10.0 mmol) **1** in 30 ml absol. Dichlormethan, dann die Lösung von 2.07 g (10.0 mmol) Silberperchlorat in 10 ml Acetonitril und arbeitet wie unter a) beschrieben auf; Ausb. 4.08 g (80%), Schmp. und spektroskopische Daten identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

**Versuche zur Deprotonierung von 4a'**. – **Allgemeines**: Unter Rühren tropft man bei Raumtemp. bzw. bei  $-40^\circ\text{C}$  zu einer methanolischen Lösung von **4a'** eine Lösung von Natriummethylat in Methanol, wobei sich die tiefviolette Lösung nach gelbbraun verfärbt. Nach 30 min. Rühren wird der hellrote Feststoff **2a'** abfiltriert, Schmp. 255–256°C (Lit.<sup>6)</sup> 256°C), <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch identisch mit Substanz in Lit.<sup>6)</sup>. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand (**1**) mit Dichlormethan extrahiert, Schmp. 178–180°C (Lit.<sup>23)</sup> 179–181°C).

a) Das Reaktionsgemisch aus 0.512 g (1.0 mmol) **4a'** und 0.081 g (1.5 mmol) Natriummethylat in insgesamt 60 ml Methanol zeigte nach der Umsetzung bei Raumtemp. eine prozentuale Zusammensetzung von **2a'**:**1** = 12.5:87.5 (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt), isoliert wurden 0.090 g (12%) **2a'** und 0.240 g (84%) **1**.

b) Das Reaktionsgemisch aus 2.56 g (5.0 mmol) **4a'** und 0.27 g (5.0 mmol) Natriummethylat in insgesamt 15 ml Methanol zeigte nach der Umsetzung bei  $-40^\circ\text{C}$  eine prozentuale Zusammensetzung an **2a'**:**1** = 85.5:14.5 (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt), isoliert wurden 1.71 g (44%) **2a'** und 0.11 g (7.5%) **1**.

**Umsetzung von 1-Brom-2,4,6-tris(1-pyrrolidinyl)cyclohexadienylum-bromid (4b) mit Nucleophilen**: a) **Mit Natriumsulfid**: Die Lösung von 0.223 g (0.5 mmol) **4b** in 5 ml absol. Methanol wird mit 0.039 g (0.5 mmol) Natriumsulfid versetzt. Nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung gelb und es fällt ein gelblicher Niederschlag aus, der nach 10 min i. Vak. abgesaugt wird; Ausb. 0.070 g (49%) farbloses **1**, Schmp. 178–181°C, <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch identisch mit Substanz in Lit.<sup>23)</sup>.

b) **Mit Kaliumformiat**: Unter Argon werden zu der Lösung von 2.23 g (5.0 mmol) **4b** in 15 ml absol. Methanol bei Raumtemp. unter Rühren 1.68 g (20.0 mmol) getrocknetes Kaliumformiat gegeben. Nach 20 min wird Kaliumbromid abgesaugt und zweimal mit Di-

chlormethan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit 80 ml Diethylether versetzt und nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. auf  $-50^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Der ausgefallene Feststoff wird abgefrittet und mit 10 ml Chloroform versetzt. Nach Abfiltrieren des restlichen Kaliumbromids wird das Filtrat im Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand i. Hochvak. getrocknet; Ausb. 0.25 g dimerer  $\sigma$ -Komplex **2a'**,  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identisch mit **2a**.

0.25 g **2a'** werden in 20 ml Methanol gelöst und mit einer Natriummethanolat-Lösung versetzt, das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und getrocknet; Ausb. 0.15 g (73%) **3** ( $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identisch mit Substanz in Lit.<sup>6</sup>).

Das nach der Abtrennung von **2a'** aus dem Reaktionsgemisch zurückbleibende Filtrat wird im Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand mit 10 ml Chloroform versetzt. Nach Abfiltrieren des restlichen Kaliumbromids wird das Filtrat im Rotationsverdampfer eingeeengt, von dem Rückstand werden 1.40 g in 20 ml Wasser gelöst und mit 50 ml einer ges. wäßrigen Natriumperchlorat-Lösung versetzt. Der dunkelgrüne Feststoff wird abgesaugt und i. Hochvak. getrocknet; Ausb. 1.5 g (76% bezogen auf eingesetzte Menge **4b**) eines 1:1-Gemisches der Perchlorate **6a** und **7a**, dessen Produktverteilung  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch aus den Integralverhältnissen der 3-, 5-H-Signale ermittelt wurde. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.85$  (s, 2H, 3-, 5-H von **6a**) (Lit.<sup>6</sup>)  $\delta = 4.88$  und 5.30 (s, 2H, 3-, 5-H von **7a**) (Lit.<sup>24</sup>)  $\delta = 5.30$ .

0.50 g des Gemisches **6a/7a** werden mit 25 ml absol. Methanol versetzt und vom Unlöslichen abfiltriert, zum Filtrat wird eine Natriummethanolat-Lösung in Methanol zugegeben, die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert und getrocknet; Ausb. 0.13 g **1** (68% bezogen auf eingesetzte Menge **6a**).

*1-Oxo-2,4,6-tris(1-pyrrolidinyl)cyclohexadienylum-perchlorat*<sup>24</sup> (**7a**): Man tropft unter Sauerstoff bei  $-5^{\circ}\text{C}$  zu der Lösung von 3.40 g (0.02 mol) Silbernitrat in 150 ml Wasser und 150 ml Dimethylformamid innerhalb 2 h die Lösung von 2.85 g (0.01 mol) **1** in 100 ml Dimethylformamid, läßt die tiefgrüne Lösung auf Raumtemp. erwärmen und entfernt im Rotationsverdampfer bei  $40^{\circ}\text{C}$  140 ml Lösungsmittel. Nach Zugabe von 1 l Diethylether zum Rückstand wird die geringe Menge an grünem Öl abgetrennt, das Filtrat bei  $100^{\circ}\text{C}$  im Rotationsverdampfer eingeeengt, das zurückbleibende Öl in 200 ml Wasser gelöst und ausgefallenes Silber abfiltriert. Das Filtrat wird mit 60 ml einer ges. wäßrigen Natriumperchlorat-Lösung versetzt, die tiefgrünen Kristalle werden abgesaugt und mit 6 ml Methanol (bei  $-30^{\circ}\text{C}$ ) und 30 ml Diethylether gewaschen, Ausb. 3.70 g (93%) grüne Kristalle, Schmp. 197 bis  $200^{\circ}\text{C}$ , die in Chloroform gelöst und mit Ether wieder ausgefällt werden, Schmp. 201– $202^{\circ}\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.30$  (s, 2H, 3-, 5-H), 3.67 und 2.04 (2 m, jeweils 12  $\text{H}_{\text{py}}$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{ClN}_5\text{O}_5$  (388.9)

Ber. C 54.06 H 6.56 Cl 8.86 N 10.51

Gef. C 53.86 H 6.42 Cl 8.87 N 10.30

c) *Mit Kaliumcyanid*: 1) Die Lösung von 2.23 g (5.0 mmol) **4b** in 15 ml absol. Methanol wird bei Raumtemp. mit 1.30 g (20.0 mmol) fein zerriebenen Kaliumcyanid versetzt und 20 min gerührt. Nach Absaugen von Kaliumbromid wird das Filtrat langsam mit 80 ml absol. Ether versetzt, das rote Kristallpulver abgesaugt, mit 10 ml Chloroform extrahiert und mit 50 ml Ether der Komplex **2** ausgefällt. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.85$  (s, 4H, 3-, 3'-, 5-, 5'-H), 4.35 (s, 2H, 1-, 1'-H), 3.65 und 2.07 (2 m, jeweils 12  $\text{H}_{\text{py}}$ ). Zur Überführung in das Perchlorat **2a'** wird die methanolische Reaktionslösung — vor dem Ausfällen von **2** — langsam zu einer ges. wäßrigen Natriumperchlorat-Lösung getropft, der dunkelrote Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Wasser, Methanol und Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet; Ausb. 1.58 g (82%) **2a'**, Schmp.  $256^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>6</sup>)  $256^{\circ}\text{C}$ ).

2) Nach 3 h bei Raumtemp. erhält man wie unter 1) beschrieben, 1.01 g (71%) **3**, Schmp. 288– $290^{\circ}\text{C}$ , (Lit.<sup>6</sup>) 322– $328^{\circ}\text{C}$ ,  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identisch mit Substanz in Lit.<sup>6</sup>.

d) *Mit Kaliumthiocyanat*: 1) 2.23 g (5.0 mmol) **4b** und 1.94 g (20.0 mmol) Kaliumthiocyanat werden in fester Form eingewogen, mit 15 ml absol. Methanol gelöst und 3 min bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, das Filtrat auf  $-70^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, schnell mit 50 ml Ether versetzt und erneut filtriert. Im Filtrat werden durch rasche Zugabe von 200 ml Ether orangefarbene Kristalle ausgefällt, die über eine Vakuumfritte abgesaugt und i. Hochvak. getrocknet werden; Ausb. 1.84 g (92%) **4d**, Schmp.  $102^{\circ}\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.08$  (s, 1H, 1-H), 4.90 (s, 2H, 3-, 5-H), 3.50 und 2.05 (2 m, jeweils 12  $\text{H}_{\text{py}}$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{S}_2$  (401.5)

Ber. C 59.81 H 6.77 N 17.49 S 15.96

Gef. C 59.18 H 6.97 N 16.46 S 15.97

2) Wie unter 1) beschrieben, jedoch 20 min Reaktionszeit. Das isolierte rote Kristallpulver (2.10 g) setzt sich aus ca. 70% 1-H- $\sigma$ -Komplex **6**, ca. 25% Thiocyanato- $\sigma$ -Komplex **4** und ca. 5% dimerem  $\sigma$ -Komplex **2** zusammen ( $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt).

3) a) 0.223 g (0.5 mmol) **4b** werden in 5 ml Methanol und 2 ml Dichlormethan bei Raumtemp. gelöst. Nach Zutropfen einer Lösung von 0.100 g (1.0 mmol) Kaliumthiocyanat in 5 ml Methanol innerhalb 30 s wird weitere 30 s gerührt und dann das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Die Produktverteilung wird  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch aus den Integralverhältnissen der 1-H-Signale der Brom- und Thiocyanato- $\sigma$ -Komplexe **4** sowie der 3-, 5-H-Signale des H- $\sigma$ -Komplexes **6** bestimmt.

b) Wie unter a) jedoch mit 0.200 g (0.5 mmol) *N,N*-Diphenylpyridylhydrazyl (NDPPH).

c) Wie unter a) jedoch unter Abdunklung des Reaktionsgefäßes (Ergebnisse s. Tab. 2).

*Umsetzung von 4d mit Natriumbromid*: 2.01 g (5.0 mmol) **4d** und 1.03 g (10.0 mmol) Natriumbromid werden in 30 ml Methanol 1 h bei Raumtemp. gerührt und wie bei den Umsetzungen der  $\sigma$ -Komplexe **4** mit Nucleophilen beschrieben aufgearbeitet; Ausb. 1.46 g Komplex **6** (85% berechnet für  $\text{SCN}^-$  als Anion) als orangefarbenes Kristallpulver [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.90$  (s, 2H, 3-, 5-H), ca. 3.90 (s, 2H, 1-H, -H'), 3.67 und 2.07 (2 m, jeweils 12  $\text{H}_{\text{py}}$ )], das mit 0.27 g (5.0 mmol) Natriummethylat in Methanol 10 min bei Raumtemp. gerührt wird. Die Kristalle werden abfiltriert, Ausb. 1.00 g **1** (70%, bezogen auf eingesetzte Menge **4d**), Schmp.  $172^{\circ}\text{C}$ .

*Untersuchungen zur Stabilität der Halogen- $\sigma$ -Komplexe 4*: Jeweils 0.5 mmol **4** (270 mg **4a**, 222 mg **4b**, 178 mg **4c**) werden in 5 ml Alkohol gelöst und 1 h bei verschiedener Temp. gerührt. Anschließend wird der Alkohol im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht.

$\sigma$ -Komplex	Alkohol	Temp. [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Resultat der $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung
<b>4a</b>	MeOH	$-40$	Zersetzung <sup>a)</sup>
<b>4b</b>	MeOH	65	<b>4b</b>
	EtOH	78	Zersetzung
<b>4c</b>	MeOH	65	<b>4c</b>
	EtOH	78	<b>4c</b>

<sup>a)</sup> Präparative Aufarbeitung: Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert [Ausb. 120 mg (58%) **2a**, Schmp. 184– $186^{\circ}\text{C}$ ] und mit 33 mg (0.6 mmol) Kaliumhydroxid in 5 ml Methanol deprotoniert; Ausb. 40 mg (63%) **3**, Schmp. 323– $327^{\circ}\text{C}$ .

*Elektrochemische Untersuchungen.* — *Apparatur:* Polarographiezelle Metrohm EA 875-20 (Fassungsvermögen 20 ml Elektrolytlösung) verbunden mit einem Potentiostat Wenking HP 72 und einem Funktionsgenerator Wenking VSG 72. Zur Aufzeichnung der Voltammogramme wurde ein XY-Schreiber der Fa. Philips 8141 verwendet. Arbeits- und Gegenelektroden: Platin-Blech bzw. -Stab, Referenzelektrode: Silber-Innensystem Ag/Ag<sup>+</sup> Metrohm EA 433 und 0.1 M AgNO<sub>3</sub>-Lösung in CH<sub>3</sub>CN. Die Messung der an der Zelle angelegten Spannung erfolgte mit einem Digitalvoltmeter Kethley 169 Multimeter.

*Durchführung der Messungen:* Arbeits- und Gegenelektrode wurden vor jeder Messung gereinigt und ausgeglüht, und der Grundelektrolyt — frisch hergestellte 0.1 M Lösung von getrocknetem Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAp) in CH<sub>3</sub>CN, gereinigt nach Lit.<sup>25)</sup> — mit Substrat (σ-Komplexe als Perchlorate, dargestellt aus den Halogeniden<sup>5)</sup> mit Silberperchlorat analog **4a'**) wurde ca. 15 min mit Rein-Stickstoff gespült. Die Messungen wurden mit jeweils 5 × 10<sup>-4</sup> M Lösungen der Substrate im Grundelektrolyt ohne Rühren durchgeführt.

*Bestimmung der Halbstufenpotentiale:* Die Halbstufenpotentiale der Substrate wurden aus den Voltammogrammen an der Stelle der E-Achse abgelesen, an der  $i_{1/2} = 0.855 \cdot i_p$  ist<sup>26)</sup> (Ergebnisse s. Tab. 1).

#### CAS-Registry-Nummern

1: 16857-93-5 / **2a**: 122408-38-2 / **2a'**: 29531-65-5 / **2a''**: 116840-28-9 / **3**: 115827-88-8 / **4a**: 122408-35-9 / **4a'**: 122408-37-1 / **4b**: 70746-80-4 / **4c**: 39734-64-0 / **4d**: 70746-90-6 / **6a**: 105991-10-4 / **7a**: 122408-40-6 / Kaliumformiat: 590-29-4

- <sup>1)</sup> 20. Mitteilung: F. Effenberger, W.-D. Stohrer, K. E. Mack, F. Reisinger, W. Seufert, E. A. Kramer, R. Föll, E. Vogelmann, in Vorbereitung.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> P. Bäuerle, *Diplomarbeit*, Univ. Stuttgart 1982. — <sup>2b)</sup> W. Seufert, *Dissertation*, Univ. Stuttgart 1976. — <sup>2c)</sup> Prof. Dr. W.-D. Stohrer, Institut für Organische Chemie der Universität Bremen, D-2800 Bremen 33.
- <sup>3)</sup> F. Effenberger, *Acc. Chem. Res.* **22** (1988) 27, dort weitere Literaturzitate.
- <sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> P. Menzel, F. Effenberger, *Angew. Chem.* **84** (1972) 954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 922. — <sup>4b)</sup> P. Menzel, F. Effenberger, *Angew. Chem.* **87** (1975) 71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 62.
- <sup>5)</sup> F. Effenberger, P. Menzel, W. Seufert, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1660.

- <sup>6)</sup> F. Effenberger, K. E. Mack, R. Niess, F. Reisinger, A. Steinbach, W.-D. Stohrer, J. J. Stezowski, I. Rommel, A. Maier, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 4379.
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> C. L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5516. — <sup>7b)</sup> L. Ebersson, F. Radner, *Acc. Chem. Res.* **20** (1987) 53. — <sup>7c)</sup> F. Effenberger, A. Steinbach, G. Epple, W. Hanauer, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3539.
- <sup>8)</sup> S. Sankaraman, W. A. Hanay, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5235, 7824.
- <sup>9)</sup> L. Ebersson, F. Radner, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **38** (1980) 533.
- <sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> A. I. Popov, D. H. Gerke, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 1340. — <sup>10b)</sup> L. Ebersson, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **38** (1984) 439. — <sup>10c)</sup> S. F. Nelsen, P. J. Hintz, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7114. — <sup>10d)</sup> L. Ebersson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 826.
- <sup>11)</sup> H. Kobler, R. Munz, G. Al Gasser, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1937.
- <sup>12)</sup> M. Chanon, L. Tobe, *Angew. Chem.* **94** (1982) 27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 1.
- <sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> N. Kornblum, *Angew. Chem.* **87** (1975) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 734. — <sup>13b)</sup> J. F. Bunnett, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 413. — <sup>13c)</sup> J. F. Bunnett, *J. Chem. Educ.* **51** (1974) 312.
- <sup>14)</sup> J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structures*, 2. Aufl., S. 174. McGraw-Hill, Kogakusha Ltd., Tokyo 1977.
- <sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> R. A. Rossi, J. F. Bunnett, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 3020. — <sup>15b)</sup> I. P. Beletskaya, V. N. Drozd, *Russ. Chem. Rev.* **48** (1979) 431.
- <sup>16)</sup> E. Flesia, M. P. Crozet, J. M. Surzur, R. Jauffred, C. Chiglione, *Tetrahedron* **34** (1978) 1699.
- <sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> N. J. Leonard, K. Jann, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 4806; *N*-Cyclohexyldienpyrrolidinium-perchlorat: <sup>1</sup>H-NMR (fl. SO<sub>2</sub>):  $\delta_{(1-H)} = 2.78$ . — <sup>17b)</sup> W. Seufert, F. Effenberger, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1670; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{(1-H)} = 5.20$  [*N*-(2-Iodocyclohexyldien)pyrrolidinium-iodid], 5.31 [*N*-(2-Bromocyclohexyldien)pyrrolidinium-bromid] und 5.43 [*N*-(2-Chlorocyclohexyldien)pyrrolidinium-chlorid].
- <sup>18)</sup> P. G. Sammes, *Photochemistry of the C-X-Group in The chemistry of the carbon-halogen bond* (S. Patai, Ed.), Teil 2, S. 747ff., J. Wiley and Sons, London, New York, Sydney, Toronto 1973.
- <sup>19)</sup> P. J. Elving, R. E. van Atta, *Anal. Chem.* **27** (1955) 1908.
- <sup>20)</sup> J. Casanova, L. Ebersson, *Electrochemistry of the Carbon-Halogen Bond in The chemistry of the carbon-halogen bond* (S. Patai, Ed.), Teil 2, S. 1016ff., J. Wiley and Sons, London, New York, Sydney, Toronto 1973.
- <sup>21)</sup> J. W. Sease, F. G. Burton, S. L. Nichol, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 2595.
- <sup>22)</sup> C. P. Andrieux, J. M. Saveant, D. Zann, *Nouv. J. Chim.* **8** (1948) 107.
- <sup>23)</sup> F. Effenberger, R. Niess, *Chem. Ber.* **101** (1968) 3787.
- <sup>24)</sup> W.-D. Stohrer, *Dissertation*, Univ. Stuttgart 1976.
- <sup>25)</sup> R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, S. 146, Marcel Dekker, New York 1969.
- <sup>26)</sup> H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, S. 64, Thieme Verlag, Stuttgart 1983.

[201/89]

# Trends Across the Periodic Table – A Screening of the Gas-Phase Chemistry of d-Block Transition-Metal Ions with Isocyanides

Karsten Eller and Helmut Schwarz\*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, West Germany

Received June 14, 1989

**Key Words:** Mass spectrometry / Metal ions, bare / Isocyanides / Bond activation, C–C and C–H / Ion–dipole complexes

By screening the reactions of alkyl isocyanides RNC with most of the d-block transition metal ions several trends are uncovered that permit a deeper insight in the intrinsic properties of the metal ions. The ability of C–H activation, relative binding

energies to alkenes and hydrogen isocyanide as well as reactivity in general can be deduced from collisional activation of RNC/M<sup>+</sup> complexes, using tandem mass spectrometry methodologies.

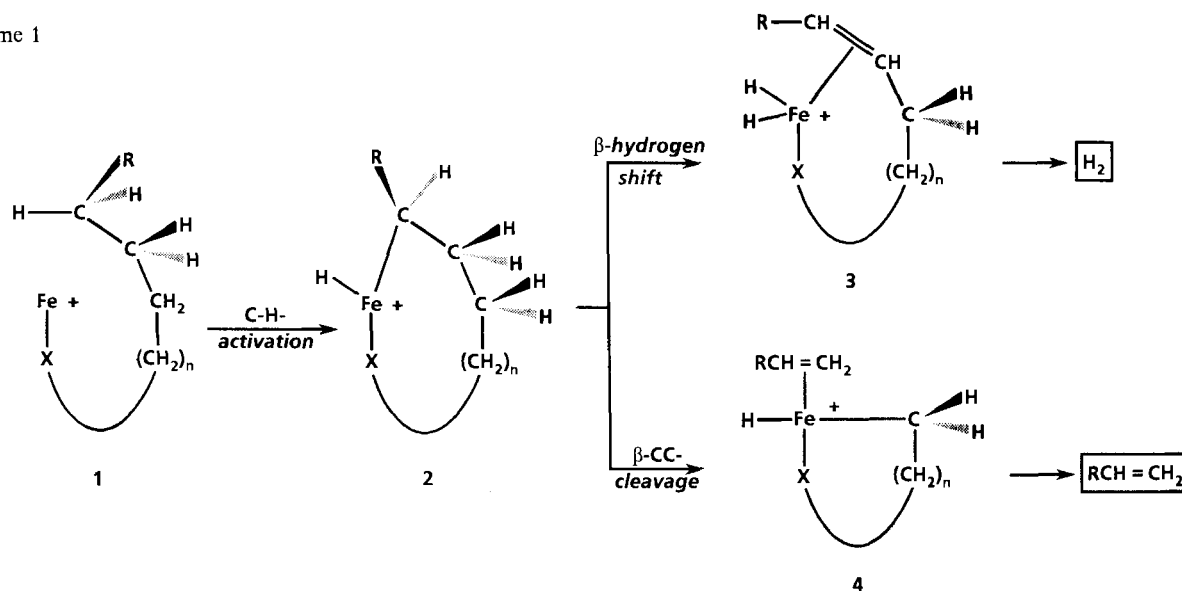
Gas phase organometallic chemistry is a rapidly developing branch of mass spectrometric studies<sup>1</sup>. This is due to the fact that by means of the very nature of the physical isolation the inherent properties of a specific metal ion (or complex) can be probed in the absence of other disturbing influences. These include ligand and solvent effects as well as ion-pairing which prevail in the condensed phase. The fundamental problem of specifically activating C–H and C–C bonds constitutes a crucial step in catalytic cycles<sup>2</sup>, but is often easily achieved in the gas phase by treating bare transition metal ions with organic substrates.

Most of the research in this field has been performed with the group 8–10 ions Fe<sup>+</sup>, Co<sup>+</sup>, and Ni<sup>+</sup>, and while there are already several studies dealing with a comparison of all, or at least most of the first row elements, Sc<sup>+</sup> to Zn<sup>+</sup><sup>3</sup>, work on selected groups is quite scarce<sup>4</sup>. To the best of our knowledge, no systematic study of the complete d-block has ever been tried. With regard to f-elements, there is just one single publication available on Pr<sup>+</sup>, Eu<sup>+</sup>, and Gd<sup>+</sup><sup>5</sup>. In

order to obtain a deeper understanding of the influence the metal ion exerts in gas phase organometallic reactions, a screening study with *all*<sup>6</sup> d-block transition-metal ions was undertaken, representing the first comprehensive study of this kind. As model compounds in these reactions we choose several *n*-alkyl isocyanides.

The chemistry of bare Fe<sup>+</sup> with isocyanides has already been probed in detail using collisional activation (CA) mass spectrometry<sup>7</sup>. It was shown that for *n*-alkyl isocyanides with short chain lengths the dominant product corresponds to a HNC–Fe<sup>+</sup> complex while for the longer homologues “remote functionalization”<sup>8</sup>) prevails. The specific activation of remote C–H and C–C bonds by gas phase transition metal ions has been extensively studied with nitriles<sup>10,3k,9</sup>, but has also been observed for other substrates as well<sup>1m–o</sup>). Briefly, the transition metal ion, “anchored” at the functional group X, inserts in remote C–H bonds, several carbon atoms away from the complexation site; this results in the formation of metallacycles. In competition, either a β-hy-

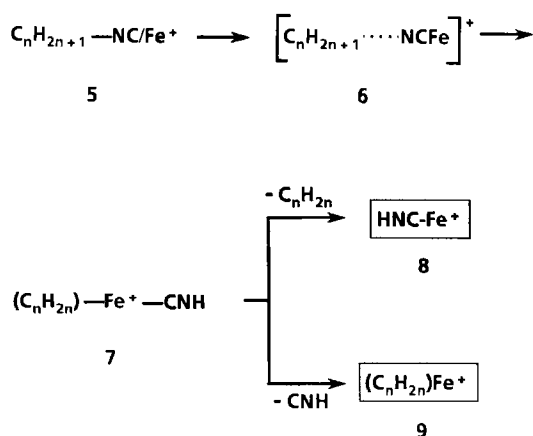
Scheme 1



drogen atom is transferred onto the metal, or the  $\beta$ -CC bond is cleaved. Reductive elimination of molecular hydrogen or alkene detachment terminates the reaction sequence. In the case of isocyanides, the production of hydrogen is favoured over the loss of alkenes.

The production of HNC-Fe<sup>+</sup> ions, on the other hand, is the result of interactions directly in the vicinity of the metal ion by means of ion/dipole complexes<sup>10</sup>. The complexation of Fe<sup>+</sup> to the lone pairs of the carbon atom of the isocyanide function induces cleavage of the C-NC bond<sup>11</sup>, and the incipient carbenium ion, interacting with the NCFe fragment, serves as a protonating reagent for the nitrogen part of the NCFe dipole. The origin of the proton is, not unexpectedly for a carbenium ion, *not* regioselective. For example, in the complex  $n$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NC/Fe<sup>+</sup>, all hydrogen atoms participate in different amounts in the protonation step<sup>7</sup>. The resulting biligated complex **7** dissociates according to the binding energies of its two ligands to the metal ion. In the case of Fe<sup>+</sup> this leads to the by far dominating loss of the weaker bound alkene with retention of the HNC ligand.

Scheme 2



The chemistry of Cu<sup>+</sup> with isocyanides has also been studied in greater depth (Table 1). Most interestingly, in spite of the otherwise quite different behaviour of Fe<sup>+</sup> and Cu<sup>+</sup> in their reactions with organic substrates, similar products are observed for both metal ions. The following may be noted:

(i) Loss of H<sub>2</sub> that rapidly gains importance in the Fe<sup>+</sup> system with increasing chain length (starting with  $n$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NC/Fe<sup>+</sup>) is significantly less pronounced for the RNC/Cu<sup>+</sup> complexes. Here, beginning in the system  $n$ -C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NC/Cu<sup>+</sup> (2%), the dehydrogenation slowly rises to only 27% for  $n$ -C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NC/Cu<sup>+</sup>.

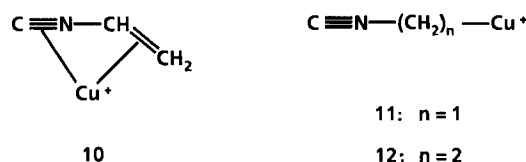
(ii) Loss of 27 amu, presumably HNC<sup>12</sup>, a signal of minor importance in the spectra of the corresponding Fe<sup>+</sup> complexes, is observed for Cu<sup>+</sup> in higher intensities. This product could be formed from the complex **7** (Scheme 2, Cu<sup>+</sup> instead of Fe<sup>+</sup>) and thus represents preference of alkene retainment in favour of the hydrogen isocyanide ligand. This is also supported by the experimental result that with in-

creasing chain length loss of HNC gains importance with respect to the other dissociation pathway, i.e. loss of the alkene and retainment of HNC. The binding energies of alkenes to metal ions also increase with a higher degree of substitution<sup>13</sup>.

(iii) According to high-energy collisional activation experiments, the [Cu,H,C,N]<sup>+</sup> ions formed are, just as in the case of Fe<sup>+</sup><sup>11</sup>, the "end-on" complexes of HNC with Cu<sup>+</sup><sup>14,15</sup>. Deuterium labeling of the  $\alpha$ -position in  $n$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NC reveals that these protons also contribute to a certain degree in the protonation step.

(iv) As a new process, loss of [CuCN] from RNC/Cu<sup>+</sup> is observed, giving rise to signals for the alkyl residue R<sup>+</sup>. Decomposition products of these ions are always accompanying their formation and are also detected in the spectra. The R<sup>+</sup> ions increase in intensity with increasing chain length up to  $n$ -C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NC/Cu<sup>+</sup>. For  $n$ -C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>NC/Cu<sup>+</sup> and the higher homologues the R<sup>+</sup> signal is surprisingly absent. To explain this abrupt decrease it is assumed that the fragmentation of this ion is a rapid process, and the time window of the instrument thus only allows to detect the decomposition signals of C<sub>7</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup><sup>16</sup>. In the metastable ion (MI) spectra of the RNC/Cu<sup>+</sup> complexes loss of [CuCN] is only observed for R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, and C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>. For R = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> is observed which is itself a decomposition product of C<sub>7</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup>. The production of R<sup>+</sup> signals from RX/M<sup>+</sup> systems has also been reported by other groups<sup>16,17</sup>. Tsarbopoulos and Allison note an analogous increase in intensity for C<sub>*n*</sub>H<sub>2*n*+1</sub><sup>+</sup> with increasing  $n$  for the reactions of C<sub>*n*</sub>H<sub>2*n*+1</sub>Cl with Co<sup>+</sup> in an ICR instrument<sup>16</sup>. The rising tendency for formation of the carbenium ions is explained by the authors with a decrease in the ionization potential of the corresponding C<sub>*n*</sub>H<sub>2*n*+1</sub> radicals and therefore increased exothermicity of the overall reaction.

(v) In analogy to the reactions of  $n$ -alkyl cyanides with Cu<sup>+</sup><sup>18</sup> collisional activation of RNC/Cu<sup>+</sup> gives rise to products which could be described by structures **10** and **11**.



In addition, the next higher homologue of **11**, i.e. **12**, is also observed for isocyanides. In order to further characterize the origin of the atoms in **10**–**12**, only a limited set of <sup>2</sup>H and <sup>13</sup>C labeled compounds was investigated as no differences to the corresponding well studied cyanides were observed. The intensities differed, though, for both systems. While for cyanides Cu<sup>+</sup> always forms the base peak in the CA spectra and [CuHCN]<sup>+</sup> and the analogues of **10** and **11** are comparable in intensity, for isocyanides the signal due to [CuCNH]<sup>+</sup> dominates, and **10** and **11** slowly rise in intensity with increasing chain length. While **11** and **12** in principle could be explained by assuming a simple bond rupture and loss of alkyl radicals, the observation of **10** points to a more complicated situation. The formation of



Table 1. CA-Spectra<sup>a)</sup> of RNC/<sup>65</sup>Cu<sup>+</sup> complexes<sup>b)</sup>

R =	Et	n-Pr	n-Bu	n-Pent	n-Hex	n-Hept	n-Oct <sup>c)</sup>	n-Non <sup>c)</sup>
<sup>65</sup> Cu <sup>+</sup>	23	14	12	7	8	7	?	12
HCN—Cu <sup>+</sup>	100	100	100	100	100	100	100	84
<i>m/z</i> 105 ≡ 11	5	8	7	9	12	11	16	10
<i>m/z</i> 118 ≡ 10	6	5	6	7	16	12	20	14
<i>m/z</i> 119 ≡ 12	7	3	4	7	7	4	?	?
[RNC/Cu — H <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>				2	14	11	26	27
[RNC/Cu — 27] <sup>+</sup>			3	9	30	39	58	100
R <sup>+</sup>	2	4	6	7	12			
other signals	<i>m/z</i> 27 = 2	<i>m/z</i> 41, 39 = 2	<i>m/z</i> 41, 39, 29, 27 = 1...3	<i>m/z</i> 43, 41 = 6...7	<i>m/z</i> 43, 41 = 6...9	M — 16 = 4 <i>m/z</i> 57 = 28 <i>m/z</i> 55, 43, 41, 29 = 2...6	<i>m/z</i> 71, 57, 43 = 20...30	<i>m/z</i> 85, 43, 29 = 10...15 <i>m/z</i> 71, 57 = 24

<sup>a)</sup> Complexes were generated with the FAB method, CA was performed in the 3rd. fFR. — <sup>b)</sup> Intensities expressed in % base peak. —

<sup>c)</sup> Complex of weak intensity.

the analogous structures for cyanides has been explained with a "side-on" coordination of the Cu<sup>+</sup> ions to the cyanide function<sup>18)</sup>. For isocyanides a similar mode of complexation could be responsible for the products. In the unimolecular decompositions of the RNC/Cu<sup>+</sup> complexes these products are no longer observed.

The observation of similar reaction products for the decompositions of Fe<sup>+</sup> and Cu<sup>+</sup> complexes of isocyanides prompted us to extend our investigation to the rest of the d-block transition metal ions. The major idea was, if the same reaction products appear for various metal ions, albeit in different abundances, the appearance of trends across the periodic table might enable us to obtain a deeper understanding of the intrinsic properties of the metal ion. The isocyanides seemed to be a suitable substrate for this purpose as it is not often encountered that Fe<sup>+</sup> and Cu<sup>+</sup> do form the same products. The chemistry of Fe<sup>+</sup> is usually quite rich in that various products are formed while Cu<sup>+</sup> is very often observed to be totally unreactive<sup>1)</sup>.

Unfortunately some experimental problems were encountered that imposed some restrictions to the study. The most severe difficulty was the sometimes rather weak intensity of the adduct complexes for several metal ions or strong interferences from isobaric ions. Problems arose mainly for metal ions with a strong affinity to oxygen and elements with a multiplicity of isotopes, i.e., "early" and "heavier" transition metal ions. As the intensity of the adduct complexes in general decreases with increasing chain length, the study was limited to R = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, and *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, as a compromise between product sensitivity and the ability to still notice processes such as "remote functionalization" that only appear for the higher homologues. We will restrain from an extensive discussion of all experimental data for the various systems that could be investigated and will focus instead on the most important processes. The complete set of data for the individual CA and MI spectra is available from the authors upon request.

### Dehydrogenations

The relative intensities of the dehydrogenations are shown in Figure 1. Although the data at first glance look a little

bit confusing, several general trends are nevertheless clearly noticeable. Just as in the case of Fe<sup>+</sup> and to a lesser extend for Cu<sup>+</sup>, the relative intensity of the [RNC/M — H<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ions *increases with the chain length*. One might conclude that the metal ions differ only in the chain length that is necessary for the occurrence of dehydrogenation, but this is probably correct only for closely related metal ions as deceptive similarities between early and late transition metal ions are often based on rather different mechanisms<sup>1,3)</sup>. At least for the group 8–10 metal ions, Scheme 1, i.e., remote functionalization, will apply; this is clearly indicated by the much more facile dehydrogenation for the longer homologues where the ring strain of the resulting metallacycle is minimized.

The ability to dehydrogenate the isocyanides can be seen from the figure. In the first row only Ti<sup>+</sup> seems not to fit, but this is explainable. The most prominent signal in the CA spectrum of *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NC/Ti<sup>+</sup> is a consecutive loss of H<sub>2</sub> and [H,CN], thus a "corrected" [RNC/M — H<sub>2</sub>]<sup>+</sup> peak would equal 100% and demonstrate the expected increase with increasing chain length. Considering this point the following tendencies can be noted: The highest amount of dehydrogenations is found for Ti<sup>+</sup>, then "reactivity" rapidly drops with Mn<sup>+</sup> being found as totally unable for dehydrogenations of isocyanides. In the "right part" of the series a similar decrease is observed with a maximum for Fe<sup>+</sup> and slow decrease to Zn<sup>+</sup> for which, again, no H<sub>2</sub> loss is observed anymore.

The strong tendency for the activation of C—H bonds for the "early" transition metal ions has also been noted by other groups. The reactions of Sc<sup>+</sup><sup>3g,19)</sup>, Ti<sup>+</sup><sup>3e,g,i,20)</sup>, and V<sup>+</sup><sup>3e,g,i,17e,20b,21)</sup> with alkanes mainly give rise to dehydrogenations and only few products that arise from C—C cleavages. Similar results are obtained for the reactions of Ti<sup>+</sup> and V<sup>+</sup> with alkenes<sup>3a,22)</sup> and branched nitriles<sup>3k)</sup>.

Proceeding to the second and third row metal ions, the relative amount of dehydrogenations increases markedly. The [RNC/M — H<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ions very often represent the base peak in the spectra and thus differentiations are more difficult. The situation is even worse as for some systems no data is available due to the above mentioned experimental

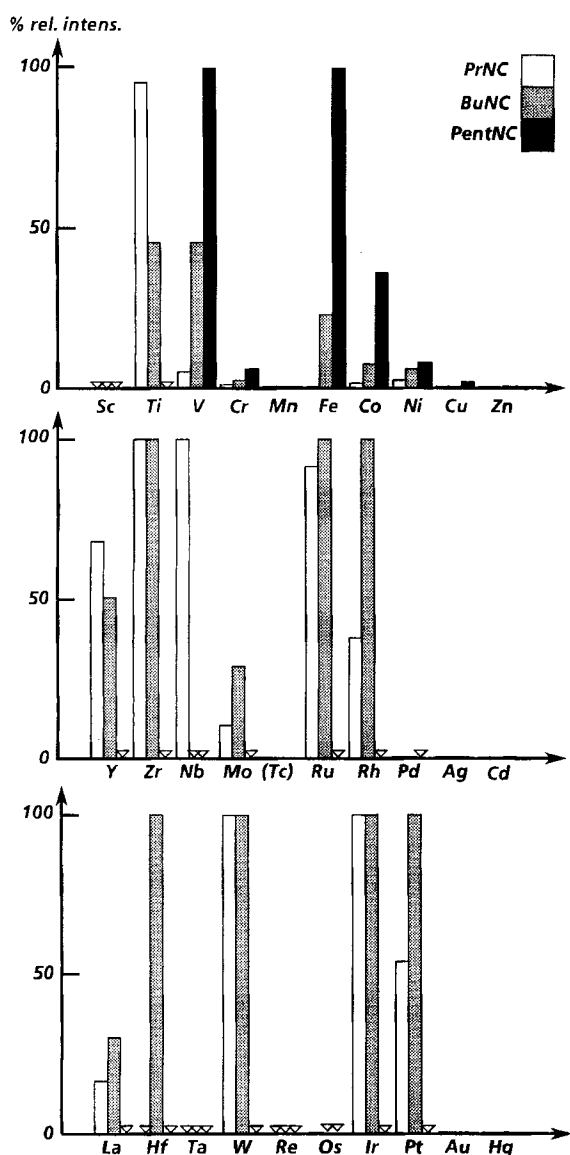


Figure 1. Collisional activation mass spectra of  $RNC/M^+$  complexes: Relative intensity of  $[RNC/M - H_2]^+$  signals. Triangles denote those systems for which no reliable data was available

difficulties. Nevertheless it is apparent that the "maxima" noted for the first row are preserved. This general tendency for more pronounced dehydrogenations of the heavier transition metal ions as compared to their first-row congeners has also been observed previously. Freiser et al. notice in the reactions of  $Rh^+$  with alkanes<sup>23)</sup> and unsaturated hydrocarbons<sup>24)</sup> almost exclusive activation of C–H bonds and loss of up to four molecules of  $H_2$ , while for  $Co^+$  C–C activations dominate. Beauchamp, Gross, and coworkers note similar results for  $Ru^+$ ,  $Rh^+$ ,  $Pd^+$ <sup>25)</sup>, and  $Mo^+$ <sup>26)</sup>.  $Y^+$  and  $La^+$  are also reported to dehydrogenate more extensive than  $Sc^+$ <sup>4d)</sup>.

If unimolecular decompositions of  $RNC/M^+$  complexes are examined, the tendency is even more pronounced as loss of  $H_2$  is, apart from a few exceptions, always the base peak in the MI spectra of 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> row transition metal iso-

cyanide complexes. No dehydrogenation is observed for the group 11 and 12 ions  $Ag^+$ ,  $Au^+$ ,  $Cd^+$ , and  $Hg^+$ .

It is also interesting to take a look at the double dehydrogenations in the present systems. For the first-row transition metal ions, loss of two molecules  $H_2$  is observed only for those three ions that also show the highest intensities for the single dehydrogenations, viz.  $Ti^+$ ,  $V^+$ , and  $Fe^+$ . Notable is the fact that  $n-C_3H_7NC$  complexes do not undergo double dehydrogenations with first-row ions. This points to the formation of conjugated double bonds and to an inability to form triple or cumulated double bonds. The amount of  $[RNC/M - 2H_2]^+$  ions is, not unexpectedly, higher for second- and third-row ions with various cases of double dehydrogenation even of  $n-C_3H_7NC$ .

The formation of such highly unsaturated systems has also been observed previously. While dehydrogenation of  $C_2H_4$  by  $V^+$  is exothermic<sup>17e)</sup>, and also double dehydrogenation of propane by  $Sc^+$ <sup>27)</sup>, those reactions are only of minor importance in these systems. The double dehydrogenation of  $C_3H_8$  by  $Y^+$  and  $La^+$  on the other hand corresponds to 25 and 15% of the reaction products, respectively<sup>4d)</sup>; for  $Mo^+$  the value reaches even 54%<sup>26a)</sup>.

#### Loss of $[H,CN]$

Figure 2 shows the relative intensities of the  $[RNC/M - 27]^+$  ions. The nature of the neutral particles lost is not known with certainty<sup>12)</sup>; several arguments, though, support our conjecture that it is not the thermodynamically more stable HCN, but rather HNC that is lost. The formation of  $[H,CN]$  has already been described in Scheme 2, the final step being the dissociation of the biligated complex 7. As the structure of the  $[M,H,C,N]^+$  ions that arise from 7 has been shown by high-energy collisional activation to be  $HNC-M^+$ , it is very likely that HNC is lost without prior isomerization. Furthermore,  $(C_4H_8)-Fe^+-XYH$  complexes ( $XY = CN, NC$ ), generated from  $t-C_4H_9YX/Fe^+$  precursors, show different branching ratios for the loss of  $C_4H_8$  vs.  $HYX$ <sup>11)</sup> that are completely in line with the greater binding energy of  $Fe^+$  to RNC compared with RCN ligands<sup>28)</sup>. This is another piece of evidence for the preservation of intact HYX ligands in the course of the metal ion mediated decomposition of RNC.

As already observed for  $Cu^+$ , loss of HNC increases with the chain length for most of the transition metal ions. This is sometimes obscured by competing processes but can be noted so often that this is clearly a general phenomenon. In view of the increasing binding energy for higher alkenes<sup>13)</sup> this serves as further support for the mechanism depicted in Scheme 2. A clear tendency for the three rows is not easily deduced from the figure. The only trend that can be recognized with certainty is a dramatic increase towards the end of the individual rows. Obviously the binding energy of the group 12 ions is either strongly increased for the alkenes or decreased for HNC. Although thermodynamic data for gas phase organometallic systems is scarce, there are some arguments that might point to the first explanation. From the work of Staley and coworkers it is known that

the relative softness of the metal ions is of the ordering  $\text{Cu}^+ > \text{Ni}^+ > \text{Co}^+$ , thus, the binding energy to soft ligands as alkenes increases from  $\text{Co}^+$  to  $\text{Cu}^+$ <sup>13b-d)</sup>. It seems reasonable therefore that  $\text{Zn}^+$ , with its  $d^{10}s^1$  configuration a highly polarizable ion, should be a much softer acid than the other metal ions with their  $d^n$  configurations; this would result in much higher binding energies for alkenes and could thus explain the observed increase of the  $\text{MC}_n\text{H}_{2n}^+$  ions.

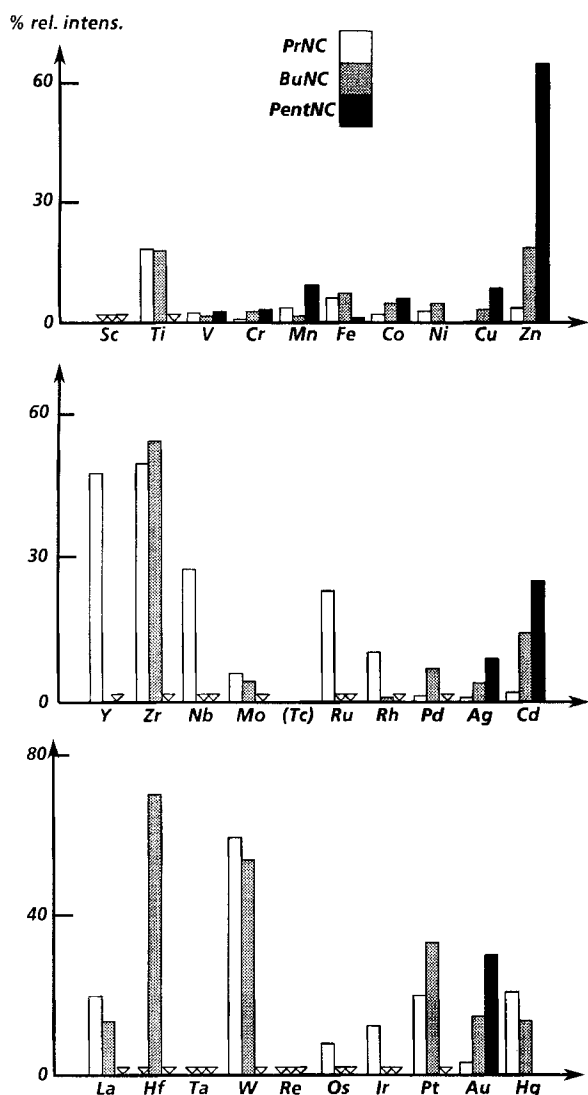


Figure 2. Collisional activation mass spectra of  $\text{RNC}/\text{M}^+$  complexes: Relative intensity of  $[\text{RNC}/\text{M} - 27]^+$  signals. Triangles denote those systems for which no reliable data was available

### Hydrogen Isocyanide Complexes

Signals for hydrogen isocyanide complexes are found in almost all spectra of the isocyanides as can be seen from Figure 3. In most cases these complexes represent the base peak of the CA spectra and only slightly less so for the MI spectra. Despite of their dominance a trend is quite obvious; the highest abundance is found in group 11 while the intensity in group 7 is minimal. The intensity rises continuously from group 7 to 11 and is slightly less pronounced in group

12. An analogous increase is found for the groups 3–6, but not quite as obvious as in the “right part” of the rows.

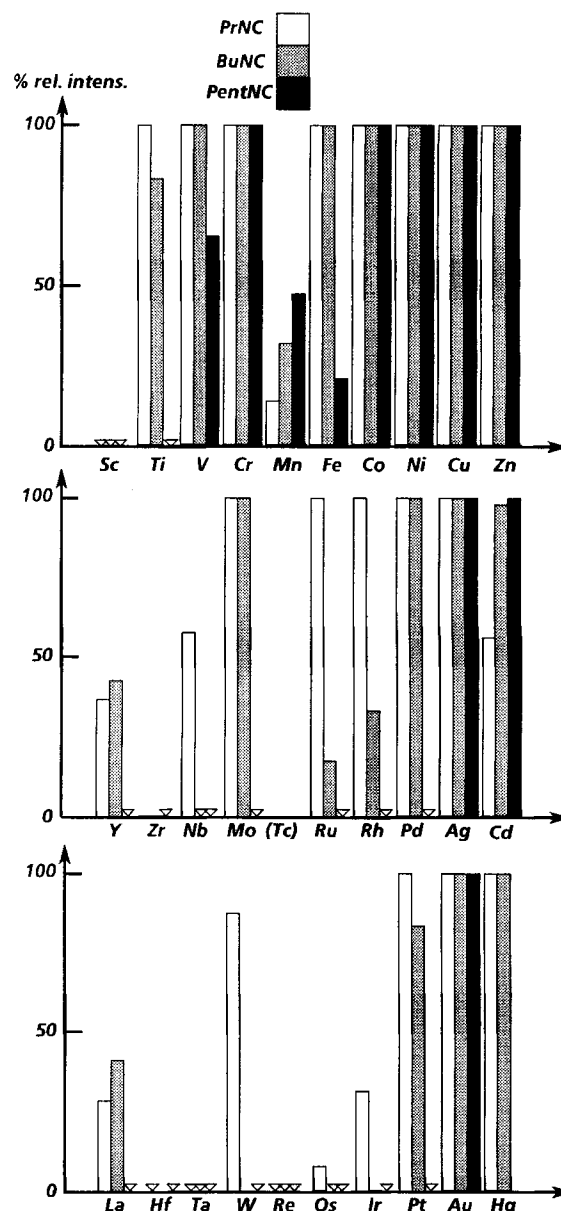


Figure 3. Collisional activation mass spectra of  $\text{RNC}/\text{M}^+$  complexes: Relative intensity of  $[\text{M},\text{H},\text{C},\text{N}]^+$  signals. Triangles denote those systems for which no reliable data was available

There is no doubt that the formation of the  $\text{HNC}-\text{M}^+$  complexes is strongly related to the number of d-electrons, otherwise the maxima for  $d^5$  and  $d^{10}$  and the minimum for  $d^5s^1$  are not explainable. It is interesting to note that especially  $\text{Cr}^+$  and  $\text{Cu}^+$ , which are known to be unreactive towards C–H and C–C activation of alkanes<sup>3c,i,26a,29)</sup>, alkenes<sup>3a)</sup>, and even certain nitriles<sup>3k,9i)</sup>, give rise to the most intense  $\text{HNC}-\text{M}^+$  signals. Reactions for  $\text{Cr}^+$  and  $\text{Cu}^+$  are reported for compounds containing functional groups, such as esters and ketones<sup>30)</sup>, alcohols<sup>4b,31)</sup>, alkyl chlorides<sup>32)</sup>, alkenes<sup>3a)</sup>, alkynes<sup>9i,33)</sup>, amines<sup>3d,34)</sup>, methyl nitrite<sup>35)</sup>, and nitri-

les<sup>3k,14,18</sup>). The observed chemistry has often been explained in terms of a "dissociative attachment" mechanism or Lewis acid chemistry. The dissociative attachment mechanism, proposed earlier for the eliminations of hydrogen halides and water from alkyl halides and alcohols, respectively, by alkali metal ions<sup>36</sup>, is similar to the ion/dipole mechanism outlined in Scheme 2. Although for transition metal ions the reaction products with these two classes of substrates are in most cases the same<sup>4b,17f</sup>, a different mechanism was put forward. For alkali metal ions it was proposed that the reaction proceeds by hydroxide or halide abstraction, followed by intramolecular protonation of the resulting neutral particle by the alkyl cation<sup>4b,17f</sup>. For transition metal ions, however, initial insertion into the polar C–X bond (X = OH, halogen) was postulated, followed by a highly specific  $\beta$ -hydrogen shift<sup>3d,17f,37</sup>. While it remains to be established if the different behaviour of alkali metal ions and perhaps some transition metal ions ( $\text{Cr}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ) of the one side and other transition metal ions on the other side is not only deceptive, the present results clearly demonstrate that for *all* transition metal ions the initial site of complexation is preserved in the course of the reaction. However, the fact that for those metal ions that are often unreactive toward various substrates the amount of  $\text{HNC}-\text{M}^+$  is greatest, might indicate that these ions react by the ion/dipole mechanism in Scheme 2 because thereby an *insertion into bonds is avoided*. For ions such as  $\text{Fe}^+$ , that are also able to react by C–H or C–C activation, a competition between both processes exists.

### Ligand Detachment

The relative amount of "ligand detachment", i.e., loss of the complete ligand under regeneration of the bare metal ion, is shown in Figure 4. Immediately one recognizes a trend for the first row, while for the second- and third-row transition metal ions the data seems more scattered. A common feature to all rows is, however, that the *ligand detachment decreases with the chain length*. This is opposite to all other processes that were discussed in this paper so far. The reason for this behaviour becomes more obvious if it is furthermore noted that the highest amount of ligand detachment in the first row can be found for  $\text{Mn}^+$ , the one metal ion that showed the least reactivity in the other processes. It is not unreasonable therefore to interpret signals for ligand detachment as an indication of *failure to undergo other processes*. If the metal ion lacks the ability to activate bonds of the substrate, the only alternative left is loss of the complete ligand. This proposal is also supported by other details of Figure 4, e.g. the regular decrease from  $\text{Mn}^+$  to  $\text{Cu}^+$ , followed by a slight increase for  $\text{Zn}^+$  that exactly mirrors the trend in Figure 3. Abundant signals for the ligand detachment can even be found in the MI spectra of the  $\text{RNC}/\text{Mn}^+$  complexes (100% rel. intensity) while most of the other complexes show only very small or no signals for  $\text{M}^+$  in their MI spectra.

The interpretation of ligand detachment signals as an indication for lacking reactivity can be further substantiated by literature data. There are very few examples where reac-

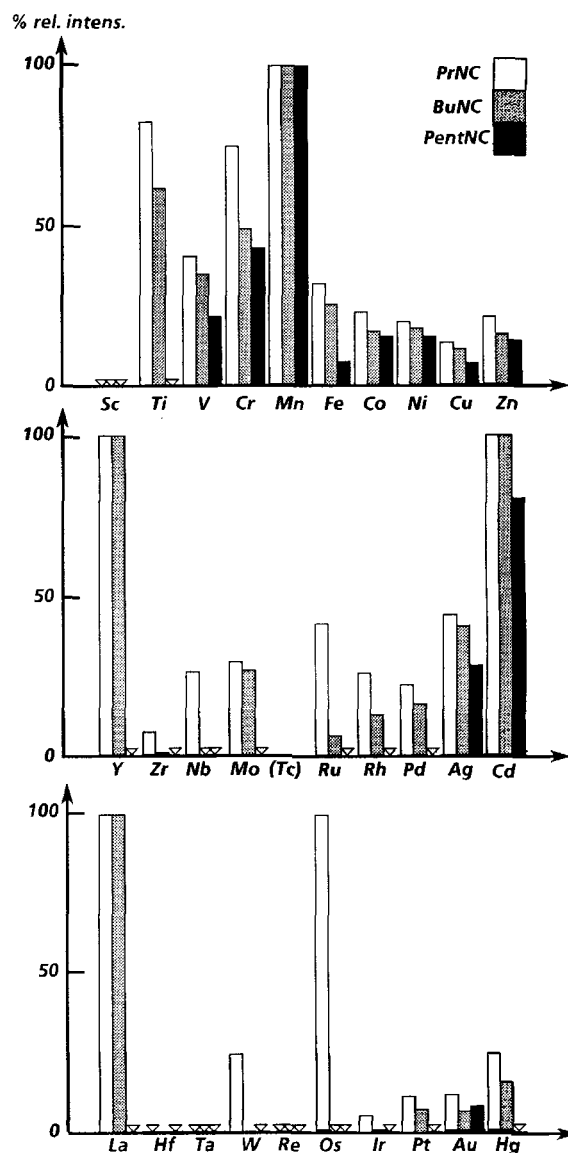


Figure 4. Collisional activation mass spectra of  $\text{RNC}/\text{M}^+$  complexes: Relative intensity of ligand detachment ( $\text{M}^+$ ) signals. Triangles denote those systems for which no reliable data was available

tivity of  $\text{Mn}^+$  has been published, in most cases it is described to be *totally unreactive*. It does not react with alkanes<sup>3i</sup>, alkenes<sup>3a</sup>, or amines<sup>3d</sup>. In the case of 4-octyne, C–H and C–C activation has been reported<sup>33,38</sup>, but the amount of ligand detachment is also more intense in the MI spectrum of (4-octyne) $\text{Mn}^+$  than for the analogous  $\text{Cr}^+$  complex, and  $\text{Fe}^+$  gives not rise to ligand detachment signals with this particular substrate at all. In addition, it was observed only quite recently that ligand detachment signals, observed for the unimolecular decompositions of  $\text{Fe}^+$  complexes of  $\alpha$ -branched aliphatic nitriles, rapidly decrease to the same extent that other reaction products begin to increase<sup>9g</sup>.

### Conclusions

The screening technique applied here for the study of the reactions of d-block transition metal ions with isocyanides

allows to unravel several trends across the rows and down in the groups. Dehydrogenations are observed mainly for "early" transition metal ions; the ability to dehydrogenate decreases in going over to group 7 where  $Mn^+$  is found unable to activate C–H bonds of small isocyanides. A similar trend is noted for the "right part" of the rows with a strong tendency in group 8 for activation of C–H bonds that rapidly decreases for the higher groups. The amount of hydrogen loss in general increases with increasing chain length of the isocyanides and is stronger for second- and third-row ions.

Loss of hydrogen isocyanide in general increases with the chain length and is particularly pronounced in group 12 due to the presumably high binding energies of alkenes, the competing ligands to HNC in an intermediate biligated complex, in this group. Hydrogen isocyanide complexes of the metal ions are very stable products and are found for almost all transition metal ions. The highest abundance is found in groups 6 and 11 though; a continuous increase is observed for the groups 3 to 6 and 7 to 11, respectively, while group 12 is slightly reduced as compared to group 11. The high amount of HNC– $M^+$  complexes in group 6 and 11, i.e., ions with half ( $d^5$ ) or completely filled ( $d^{10}$ ) shells, is explained by an inability of the members of these groups to insert into C–H or C–C bonds of the substrate. The reaction to HNC– $M^+$  proceeds via ion/dipole complexes and avoids direct insertion into the C–NC bond.

Signals for ligand detachment are found to be an indication of the inability to react by different means. The highest abundance of ligand detachment signals is observed for the otherwise often unreactive  $Mn^+$  and, with increasing chain length, as other processes are facilitated, ligand detachment decreases.

We appreciate the continuous financial support of our work by the *Fonds der Chemischen Industrie, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Volkswagenstiftung, and Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin.*

## Experimental

The experimental set-up has been described in detail previously<sup>3k,7,9a–i,11,14,18,33,38</sup>. Briefly, the mass spectrometer used is a Vacuum Generators ZAB-HF-3F triple sector instrument with a BEB configuration (B magnetic, E electric sector)<sup>39</sup>. Complexes were generated by two different ionization methods, the first involves electron impact on a 1:5 mixture of e.g. Fe(CO)<sub>x</sub> (or other appropriate volatile organometallic compounds) and the organic substrate in a high-pressure ionization source (100 eV ionizing energy, 0.5 mA emission current, 0 V repeller voltage, 470 K source temperature,  $10^{-6}$  mbar source-housing pressure). Complex formation is believed to proceed by ion/molecule reactions of e.g. Fe(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> ( $x = 1; 2$ ) with the organic substrate or direct adduct formation with stronger bound ligands by subsequent collisional stabilization. The other technique employed in this study is the "FAB-method"<sup>40</sup>, which consists of bombarding a target of an inorganic salt (e.g. NiCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>, or CuSO<sub>4</sub>) with fast xenon atoms (Xe gas, 7–9 keV energy, 0.1 mA emission current in the FAB gun, 300 K source temperature,  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  mbar source pressure). The sputtered metal ions form adduct complexes with the organic substrate by an as yet not fully understood mechanism. 1:1 complexes,

generated by either ionization method are mass- and energy-selected (8 kV acceleration voltage, 3000–5000 mass resolution in the 10% valley definition) with the first two sectors ( $B_{(0)E}$ ), and metastable or collision-induced dissociations occurring in the field-free region between the electrostatic sector and the second magnet are monitored by scanning of  $B_{(2)}$ . Background pressure for recording metastable ions (MI) spectra is  $10^{-8}$  mbar, for collisional activation (CA) mass spectra helium is introduced into the collision chamber (80% transmission, corresponding to ca. 1.1 collisions<sup>41</sup>). Spectra were handled with the VG 11/250 data system, and 10–50 scans were averaged to improve the signal-to-noise ratio.

## CAS Registry Numbers

EtNC: 624-79-3 / n-PrNC: 627-36-1 / n-BuNC: 2769-64-4 / n-PentNC: 18971-59-0 / n-HexNC: 15586-23-9 / n-HeptNC: 72766-91-7 / n-OctNC: 70159-85-2 / n-NonNC: 63074-52-2 / Cu<sup>+</sup>: 17493-86-6 / Fe<sup>+</sup>: 14067-02-8

- <sup>1)</sup> For reviews, see: <sup>1a)</sup> J. Müller, *Angew. Chem.* **84** (1972) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 653. — <sup>1b)</sup> J. Müller, *The Organic Chemistry of Iron*, vol. 1, p. 145, Academic Press, New York 1978. — <sup>1c)</sup> J. L. Beauchamp, A. E. Stevens, R. R. Cordermann, *Pure Appl. Chem.* **51** (1979) 967. — <sup>1d)</sup> B. S. Freiser, *Talanta* **32** (1985) 697. — <sup>1e)</sup> J. Allison, *Prog. Inorg. Chem.* **34** (1986) 627. — <sup>1f)</sup> P. B. Armentrout in *Structure/Reactivity and Thermochemistry of Ions* (P. Ausloos, S. G. Lias, Eds.), No. 193, p. 97, D. Reidel, Dordrecht 1987. — <sup>1g)</sup> D. P. Ridge in ref.<sup>1f)</sup>, p. 165. — <sup>1h)</sup> P. B. Armentrout in *Gas Phase Inorganic Chemistry* (D. H. Russell, Ed.), Plenum Press, New York, in press. — <sup>1i)</sup> R. R. Squires, *Chem. Rev.* **87** (1987) 623. — <sup>1j)</sup> J. L. Beauchamp in *High Energy Processes in Organometallic Chemistry* (R. E. Suslick, Ed.), ACS Symposium Series 333, 1987. — <sup>1k)</sup> S. W. Buckner, B. S. Freiser, *Polyhedron* **7** (1988) 1583. — <sup>1l)</sup> P. B. Armentrout, R. Georgiadis, *Polyhedron* **7** (1988) 1573. — <sup>1m)</sup> G. Czepak, T. Drewello, K. Eller, C. B. Lebrilla, T. Prüssle, C. Schulze, N. Steinrück, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz in *Organometallics in Organic Synthesis 2* (H. Werner, G. Erker, Eds.), p. 203, Springer Verlag, Heidelberg 1989. — <sup>1n)</sup> H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **22** (1989) 282. — <sup>1o)</sup> K. Eller, H. Schwarz, *Chimia*, in the press.
- <sup>2)</sup> Selected references: <sup>2a)</sup> G. W. Parshall, *Catalysis 1* (1977) 335. — <sup>2b)</sup> J. Haggin, *Chem. Eng. News* **60** (1982) 13. — <sup>2c)</sup> A. E. Shilov, *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*, D. Reidel, Dordrecht 1984. — <sup>2d)</sup> R. G. Bergman, *Science* **223** (1984) 902. — <sup>2e)</sup> R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **85** (1985) 245. — <sup>2f)</sup> J. Silvestre, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **68** (1985) 1461. — <sup>2g)</sup> M. L. Green, D. O'Hare, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 1987. — <sup>2h)</sup> D. Baudry, M. Ephritikine, H. Felkin, T. Fillebeen-Khan, Y. Gault, R. Holmes-Smith, L. Yingrus, J. Zakrzewski in *Organic Synthesis* (J. Streith, H. Prinzbach, G. Schill, Eds.), p. 25, Blackwell Scientific Publications, Oxford 1985. — <sup>2i)</sup> M. Ephritikine, *Nouv. J. Chim.* **10** (1986) 9. — <sup>2j)</sup> J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA 1987. — <sup>2k)</sup> L. Dahlenburg, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **36** (1988) 899. — <sup>2l)</sup> *Organometallics in Organic Synthesis: Aspects of a Modern Interdisciplinary Field* (A. de Meijere, H. tom Dieck, Eds.), Springer Verlag, Heidelberg 1988. — <sup>2m)</sup> J. M. Brown, *Chem. Brit.* **25** (1989) 276. — <sup>2n)</sup> M. Rakowski Dubois, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1.
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> D. A. Peake, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 600. — <sup>3b)</sup> H. Kang, D. B. Jacobson, S. K. Shin, J. L. Beauchamp, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5668. — <sup>3c)</sup> R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4385. — <sup>3d)</sup> S. J. Babinec, J. Allison, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7718. — <sup>3e)</sup> R. Tonkyn, M. Ronan, J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 92. — <sup>3f)</sup> J. L. Elkind, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 2037. — <sup>3g)</sup> R. Tonkyn, J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 2305. — <sup>3h)</sup> M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 1332. — <sup>3i)</sup> H. Mestdagh, N. Morin, C. Rolando, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 33. — <sup>3j)</sup> J. L. Elkind, P. B. Armentrout, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 1078. — <sup>3k)</sup> K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, in the press. — <sup>3l)</sup> T. F. Magnera, D. E. David, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4100.

- <sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> T. F. Magnera, D. E. David, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 936. — <sup>4b)</sup> D. A. Weil, C. L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7316. — <sup>4c)</sup> A. E. Stevens, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 190. — <sup>4d)</sup> Y. Huang, M. B. Wise, D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *Organometallics* **6** (1987) 346. — <sup>4e)</sup> J. L. Elkind, L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 3151. — <sup>4f)</sup> L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3845.
- <sup>5)</sup> J. B. Schilling, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 15.
- <sup>6)</sup> With the exception of technetium, or course.
- <sup>7)</sup> K. Eller, C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3068.
- <sup>8)</sup> Definition: <sup>8a)</sup> R. Breslow, *Chem. Soc. Rev.* **1** (1972) 553. — <sup>8b)</sup> R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 170. — <sup>8c)</sup> R. Breslow, A. Adams, T. Guo, J. Hunger, *Lectures in Heterocyclic Chemistry* **9** (1987) 43.
- <sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> C. B. Lebrilla, C. Schulze, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 98. — <sup>9b)</sup> C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5639. — <sup>9c)</sup> C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **79** (1987) 287. — <sup>9d)</sup> T. Drewello, K. Eckart, C. B. Lebrilla, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **76** (1987) R1. — <sup>9e)</sup> T. Prüsse, C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5986. — <sup>9f)</sup> G. Czekay, T. Drewello, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4561. — <sup>9g)</sup> G. Czekay, T. Drewello, K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *Organometallics*, in the press. — <sup>9h)</sup> G. Czekay, K. Eller, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1306. — <sup>9i)</sup> K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **93** (1989) 243. — <sup>9j)</sup> R. M. Stepnowski, J. Allison, *Organometallics* **7** (1988) 2097.
- <sup>10)</sup> There is considerable precedent for ion/(induced) dipole complexes as intermediates in unimolecular reactions of gaseous cations. For pertinent reviews, see: <sup>10a)</sup> T. H. Morton, *Tetrahedron* **38** (1982) 3195. — <sup>10b)</sup> D. J. McAdoo, *Mass Spectrom. Rev.* **7** (1988) 363. — <sup>10c)</sup> N. Heinrich, H. Schwarz in *Ion and Cluster Ion Spectroscopy and Structure* (J. P. Maier, Ed.), p. 329, Elsevier, Amsterdam 1989. — <sup>10d)</sup> N. Heinrich, F. Louage, C. Lifshitz, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8183. For criteria of their intermediacy, see: <sup>10e)</sup> S. Hammerum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 853.
- <sup>11)</sup> K. Eller, H. Schwarz, *Organometallics* **8** (1989) 1820.
- <sup>12)</sup> Due to intensity reasons we were unable to support this assumption by performing the appropriate CIDI experiment to identify the identity of the produced neutral [<sup>12a)</sup> P. C. Burgers, *J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. K. Terlouw, Chem. Phys. Lett.* **102** (1983) 2]. We are aware, however, that loss of HNC is at least 10 kcal mol<sup>-1</sup> more unfavorable than loss of HCN [<sup>12b)</sup> G. Frenking, H. Schwarz, *Naturwissenschaften* **69** (1982) 446. — <sup>12c)</sup> W. Koch, G. Frenking, H. Schwarz, *Naturwissenschaften* **71** (1984) 473].
- <sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 736. — <sup>13b)</sup> M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1813. — <sup>13c)</sup> R. W. Jones, R. H. Staley, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 1387. — <sup>13d)</sup> R. W. Jones, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2296. — <sup>13e)</sup> R. H. Staley, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 5920.
- <sup>14)</sup> K. Eller, D. Sülzle, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **154** (1989) 443.
- <sup>15)</sup> Structurally uncharacterized [M,H,C,N]<sup>+</sup>-complexes (M = Cu, Ag) have been reported in SIMS spectra of solid isocyanide complexes by: <sup>15a)</sup> L. D. Detter, S. J. Pachuta, R. G. Cooks, R. A. Walton, *Talanta* **33** (1986) 917. — <sup>15b)</sup> L. D. Detter, R. G. Cooks, R. A. Walton, *Inorg. Chim. Acta* **115** (1986) 55.
- <sup>16)</sup> A. Tsarbopoulos, J. Allison, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5085.
- <sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> C. J. Cassidy, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1573. — <sup>17b)</sup> C. J. Cassidy, B. S. Freiser, S. W. McElvany, J. Allison, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6125. — <sup>17c)</sup> J. S. Uppal, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1238. — <sup>17d)</sup> J. S. Uppal, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1229. — <sup>17e)</sup> N. Aristov, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1806. — <sup>17f)</sup> J. Allison, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4998.
- <sup>18)</sup> C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, *Organometallics* **6** (1987) 2450.
- <sup>19)</sup> <sup>19a)</sup> L. M. Lech, B. S. Freiser, *Organometallics* **7** (1988) 1948. — <sup>19b)</sup> L. S. Sunderlin, N. Aristov, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 78.
- <sup>20)</sup> <sup>20a)</sup> G. D. Byrd, R. C. Burnier, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3565. — <sup>20b)</sup> M. A. Tolbert, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7509. — <sup>20c)</sup> J. Allison, R. B. Freas, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 1332. — <sup>20d)</sup> L. Sanders, S. D. Hanton, J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 5145.
- <sup>21)</sup> <sup>21a)</sup> T. C. Jackson, T. J. Carlin, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1120. — <sup>21b)</sup> S. D. Hanton, L. Sanders, J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 1963.
- <sup>22)</sup> J. Allison, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 35.
- <sup>23)</sup> G. D. Byrd, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5944.
- <sup>24)</sup> D. B. Jacobson, G. D. Byrd, B. S. Freiser, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 553.
- <sup>25)</sup> M. A. Tolbert, M. L. Mandich, L. F. Halle, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5675.
- <sup>26)</sup> <sup>26a)</sup> J. B. Schilling, J. L. Beauchamp, *Organometallics* **7** (1988) 194. — <sup>26b)</sup> S. Huang, R. W. Holman, M. L. Gross, *Organometallics* **5** (1986) 1857.
- <sup>27)</sup> M. A. Tolbert, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 8117.
- <sup>28)</sup> <sup>28a)</sup> R. R. Corderman, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3998. — <sup>28b)</sup> J. A. S. Howell, J.-Y. Saillard, A. Le Beuze, G. Jaouen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2533.
- <sup>29)</sup> <sup>29a)</sup> R. B. Freas, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7129. — <sup>29b)</sup> L. F. Halle, P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Organometallics* **1** (1982) 963. — <sup>29c)</sup> L. F. Halle, P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 962. — <sup>29d)</sup> P. B. Armentrout, L. F. Halle, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6501. — <sup>29e)</sup> R. Georgiadis, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **89** (1989) 227.
- <sup>30)</sup> R. C. Burnier, G. D. Byrd, B. S. Freiser, *Anal. Chem.* **52** (1980) 1641.
- <sup>31)</sup> R. W. Jones, R. H. Staley, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 1669.
- <sup>32)</sup> <sup>32a)</sup> R. W. Jones, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3794. — <sup>32b)</sup> R. B. Cody, R. C. Burnier, W. D. Reents, Jr., T. J. Carlin, D. A. McCrery, R. K. Lengel, B. S. Freiser, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **33** (1980) 37.
- <sup>33)</sup> C. Schulze, T. Weiske, H. Schwarz, *Organometallics* **7** (1988) 898.
- <sup>34)</sup> Repeated efforts to reproduce the loss of H<sub>2</sub> in the reaction of Cu<sup>+</sup> with n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub> as reported in ref.<sup>3d)</sup> failed, however, for tandem MS as well as in FTICR experiments: K. Eller, H. Schwarz, unpublished results.
- <sup>35)</sup> C. J. Cassidy, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1566.
- <sup>36)</sup> <sup>36a)</sup> R. D. Wieting, R. H. Staley, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 924. — <sup>36b)</sup> R. H. Staley, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 5920.
- <sup>37)</sup> J. Allison, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 7445.
- <sup>38)</sup> <sup>38a)</sup> C. Schulze, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 67. — <sup>38b)</sup> C. Schulze, H. Schwarz, *Chimia* **41** (1987) 245.
- <sup>39)</sup> For a description, see: <sup>39a)</sup> T. Weiske, Ph. D. Thesis, Technische Universität Berlin, D83, 1985. — <sup>39b)</sup> J. K. Terlouw, T. Weiske, H. Schwarz, *J. L. Holmes, Org. Mass Spectrom.* **21** (1986) 665.
- <sup>40)</sup> This method was originally introduced by: <sup>40a)</sup> R. B. Freas, J. E. Campana, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6202. — <sup>40b)</sup> R. B. Freas, B. I. Dunlap, B. A. Waite, J. E. Campana, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 1276. It turned out to be a very useful approach that has been repeatedly applied in several studies from our group: <sup>40c)</sup> ref.<sup>7,9c,d,14,18)</sup>. — <sup>40d)</sup> S. Karraß, K. Eller, C. Schulze, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **101** (1989) 634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 607. — <sup>40e)</sup> S. Karraß, T. Prüsse, K. Eller, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, in the press.
- <sup>41)</sup> J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* **20** (1985) 169.

## Notizen / Notes

# Regiospecific Activation of C–H Bonds in Fe<sup>+</sup> Complexes of ω-Silyl-Substituted Alkanenitriles Caused by Metal-Ion-Mediated Cooperative Effects of Functional Groups

Alexander Häßelbarth, Tilmann Prüsse, and Helmut Schwarz\*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Received September 11, 1989

Key Words: Beam experiments / Bond activation, C–H / Transition–metal ions

In contrast to the monofunctional compounds (i.e. 8,8-dimethylnonanenitrile and *n*-heptyltrimethylsilane) the Fe<sup>+</sup> complex of 7-trimethylsilylheptanenitrile (**2-Fe<sup>+</sup>**) exhibits a unique reactivity in the gas phase which can only be explained by

invoking a metal-ion-mediated cooperation of the SiMe<sub>3</sub> and the CN group resulting in the regiospecific activation of C–H bonds. In contrast to the Fe<sup>+</sup> complexes of the monofunctional molecules, no C–C bond activation is observed for **2-Fe<sup>+</sup>**.

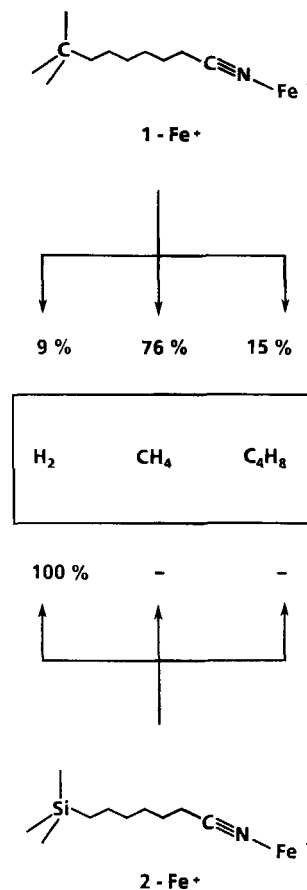
The transition-metal-mediated activation of C–H and C–C bonds is of fundamental importance in catalysis and has attracted considerable attention. Of particular interest are gas-phase experiments with “naked” transition-metal ions M<sup>+</sup> as they offer a unique opportunity to probe, in the absence of any solvation, ion pairing, and/or ligand effects, the intrinsic properties of reactive organometallic species and the potential role which these remarkable transients may play in the initial steps of the activation of C–H and C–C bonds. While the last decade has witnessed an ever increasing number of studies how both bare and ligated transition-metal ions M<sup>+</sup> and ML<sub>x</sub><sup>+</sup> interact with simple organic substrates in the gas phase<sup>1</sup>, analogous investigations employing multifunctional molecules are relatively scarce<sup>2</sup>. In addition, in most cases studied it turned out that the interaction of a *bifunctional* molecule with ML<sub>x</sub><sup>+</sup> is mainly governed by one of the substituents<sup>2a–e</sup>; metal-ion-mediated cooperative effects of functional groups<sup>2b</sup> seem to be the exception rather than the rule. Here we present an example to the contrary, and we will demonstrate that it is the very interaction of two functional groups, mediated by bare Fe<sup>+</sup>, which not only suppresses competing side-reactions but, more importantly, induces site-specific activation of C–H bonds.

In a detailed study it was recently demonstrated<sup>3</sup> that the Fe<sup>+</sup> complex of 8,8-dimethylnonanenitrile (**1-Fe<sup>+</sup>**) in the gas phase<sup>4</sup> gives rise to the formations of H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (Scheme 1)<sup>5</sup>. Insight into the mechanisms operative was obtained from labeling experiments which inter alia revealed the following: (i) The formation of molecular hydrogen is the least specific process in that in addition to the operation of a 1,2-elimination (involving C-6/C-7) a 1,4-elimination (involving hydrogens of the *tert*-butyl group as well as C-6) is presumably involved. (ii) The two C–C activation products, i.e. CH<sub>4</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, are formed by oxidative addition of remote C–C bonds to the (complexed) Fe<sup>+</sup> ion. The mechanism depicted in Scheme 2 is in keeping with all experimental findings<sup>3</sup>.

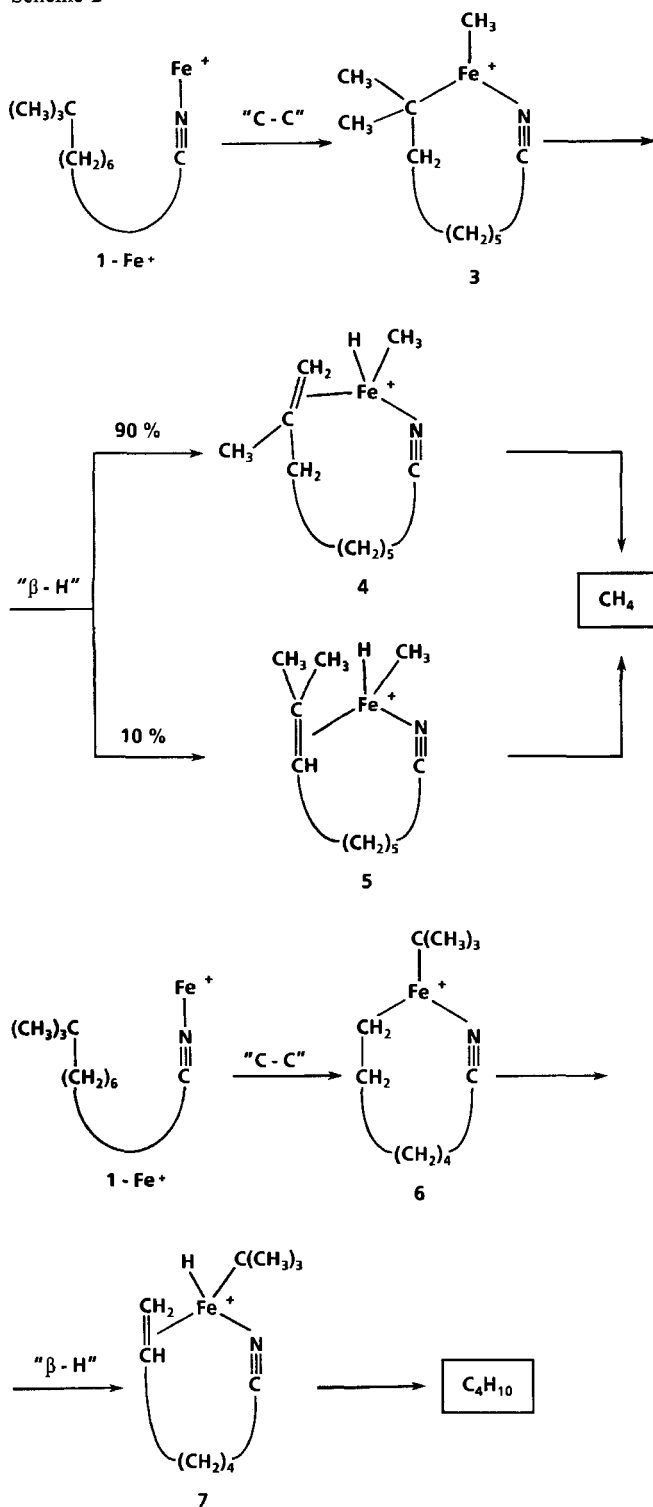
Replacement of the quaternary carbon atom of **1** by silicon (**1** → **2**) causes a dramatic effect: no products due to C–C bond activation are observed for the metastable ions of **2-Fe<sup>+</sup>**. The only product formed corresponds to C–H bond activation (loss of molecular hydrogen). In addition, the study of the specifically labeled

analogues of **2** [i.e. (CD<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CN (**2a**), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCD<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CN (**2b**), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CD<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CN (**2c**), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CD<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CN (**2d**), and (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CD<sub>2</sub>CN (**2e**)] proves that molecular hy-

Scheme 1. Neutral products generated from metastable **1-Fe<sup>+</sup>** and **2-Fe<sup>+</sup>**



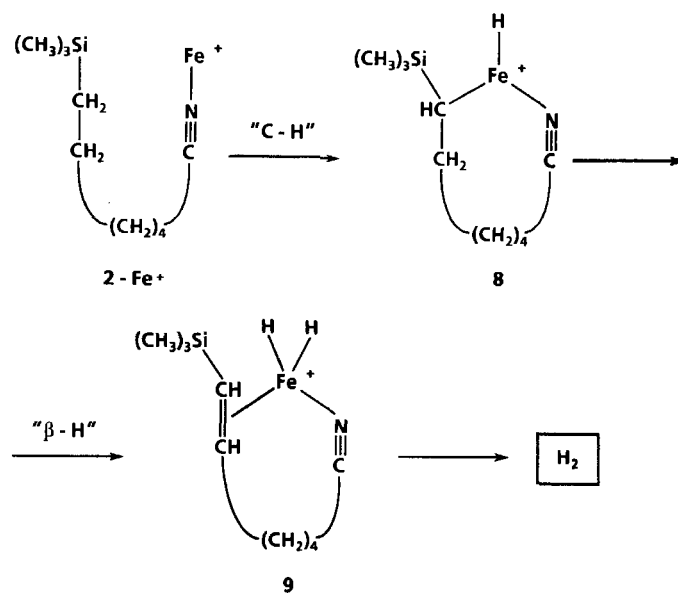
Scheme 2



drogen is formed in a 1,2-elimination involving exclusively C-6/C-7. This is evidenced by the observation that the  $\text{Fe}^+$  complexes of **2b** and **2c** give rise to loss of HD while from the remaining isotopomers only  $\text{H}_2$  loss occurs. Neither hydrogen scrambling nor 1,*n*-elimination processes ( $n = 1, 3, 4$ ) are operative. A comparison of the data obtained for **1** and **2** shows that the presence of the silyl group has a profound effect on both the kind of C-X activation ( $X = \text{hydrogen, carbon}$ ) and the specificity of the C-H bond ac-

tivation. However, the result cannot be ascribed to the presence of the silyl group only, as the  $\text{Fe}^+$  complex of *n*-heptyltrimethylsilane is characterized by a manifold of C-H/C-C activation products<sup>7</sup>. Instead, the data points to the operation of a metal-ion-mediated cooperative effect of the two functional groups present in **2**. We suggest that the  $\text{Fe}^+$  species "anchored" in an end-on fashion at the nitrogen atom of the nitrile group<sup>5,8</sup> is directed by electrostatic forces to C-H segments activated by the  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  group. A plausible mechanism is depicted in Scheme 3: Oxidative insertion of  $\text{Fe}^+$  in the C-H bond α to the  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  group generates intermediate **8** (which may gain some stabilization due to the operation of the well-known β-silyl effect<sup>9</sup>). The latter ion, by β-hydrogen migration, rearranges to **9** which in principle, can also be stabilized by hyperconjugative interaction<sup>10</sup>. **9** serves as the immediate precursor for the reductive elimination of molecular hydrogen. The fact that also in the MI spectra of the  $\text{Fe}^+$  complexes of homologues of **2** [i.e.  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$  with  $n = 4, 8$ ] loss of  $\text{H}_2$  corresponds to the base peak indicates that the interaction of the two functional groups is operative over a relatively large spatial separation of the two groups. This result, which has no precedent in organometallic chemistry in solution, is perhaps a reflection of the unique gas-phase properties of transition-metal ion complexes.

Scheme 3



We are grateful to the *Fonds der Chemischen Industrie*, the *Stiftung Volkswagenwerk*, and the *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin* for generous financial support and to *Dr. Thomas Weiske* for technical assistance.

## CAS Registry Numbers

**2-Fe<sup>+</sup>** ( $n = 6$ ): 123331-58-8 / **2-Fe<sup>+</sup>** ( $n = 4$ ): 123331-59-9 / **2-Fe<sup>+</sup>** ( $n = 8$ ): 123331-60-2

<sup>1)</sup> For exhaustive references on C-H/C-C activation by (i) transition-metal complexes, (ii) bare transition-metal ions  $M^+$ , and (iii) ligated transition-metal ions  $ML_x^+$ , see: C. Schulze, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, manuscript submitted.

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> S. K. Huang, J. Allison, *Organometallics* **2** (1983) 883. — <sup>2b)</sup> M. Lombarski, J. Allison, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **49** (1983) 281. — <sup>2c)</sup> A. Tsaropoulos, J. Allison, *Organometallics* **3** (1984) 86. — <sup>2d)</sup> A. Tsaropoulos, J. Allison, *J. Am. Chem. Soc.*



- 107 (1985) 5085. — <sup>2c)</sup> S. W. McElvany, J. Allison, *Organometallics* **5** (1986) 416. — <sup>2d)</sup> C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5639. — <sup>2e)</sup> T. Prüsse, T. Drewello, C. B. Lebrilla, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2857.
- <sup>3)</sup> T. Prüsse, C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5986.
- <sup>4)</sup> The experimental set-up has been described in detail in earlier papers <sup>2f, g, 3)</sup>. Briefly, the complexes are generated by bombarding, with 100-eV electrons, a mixture of Fe(CO)<sub>5</sub> and the respective nitrile in the ion source of a VG Instruments ZAB-HF-3F mass spectrometer. The ions corresponding to RCN/Fe<sup>+</sup>, having 8 keV kinetic energy, are mass-selected and focussed with B(1)E at a resolution sufficient to separate isobaric species (B stands for magnetic and E for electric sector). Unimolecular dissociations occurring in the field-free region between E and B(2) were monitored by scanning B(2). In order to improve the signal-to-noise ratio, 10–100 spectra were accumulated on-line by using the VG 11/250 data system (for a detailed description of the machine and its operation, see: T. Weiske, *Dissertation D 83*, Technische Universität Berlin, 1985). — All compounds employed in the present study were synthesized by standard laboratory procedures, purified by chromatographic means, and fully characterized by NMR spectroscopy and mass spectrometry (for details, see: A. Hässelbarth, *Diploma Thesis*, Technische Universität Berlin, 1989).
- <sup>5)</sup> For reviews on the remarkable chemistry of RCN/M<sup>+</sup> complexes and the mechanistic details by which “remote functionalization”<sup>6)</sup> is brought about by the transition-metal ions M<sup>+</sup>, see: <sup>5a)</sup> G. Czekay, T. Drewello, K. Eller, C. B. Lebrilla, T. Prüsse, C. Schulze, N. Steinrück, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz in *Organometallics in Organic Synthesis 2* (H. Werner, G. Erker, Eds.), p. 203, Springer-Verlag, Berlin, 1989. — <sup>5b)</sup> H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **22** (1989) 282. — <sup>5c)</sup> K. Eller, H. Schwarz, *Chimia*, in press.
- <sup>6)</sup> R. Breslow, *Chem. Soc. Rev.* **1** (1972) 553; *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 170.
- <sup>7)</sup> In the MI spectrum of (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>Si/Fe<sup>+</sup> signals due to the formation of the following neutral molecules are present (numbers in parenthesis refer to % base peak): H<sub>2</sub> (33), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (38), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (3), C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> (10), HSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (5), Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (100), Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (25). — A discussion of the mechanisms by which these products are formed is given in: A. Hässelbarth, T. Prüsse, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 213, following paper.
- <sup>8)</sup> R. Stepnowski, J. Allison, *Organometallics* **7** (1988) 2097.
- <sup>9)</sup> For leading references, see: S. Patai, Z. Rappoport (Eds.) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley Interscience, New York, 1989.
- <sup>10)</sup> For an ab initio MO study on the interaction of Si–C bonds with vacant metal d orbitals, see: N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 108.

[291/89]

# Fe(I)-Mediated C–H/C–C Bond Activation in Silanes. Evidence for a Degenerate Skeletal Reorganization Preceding the Unimolecular Ethylene Formation from $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)_3/\text{Fe}^+$

Alexander Häßelbarth, Tilmann Prüsse, and Helmut Schwarz\*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Received September 11, 1989

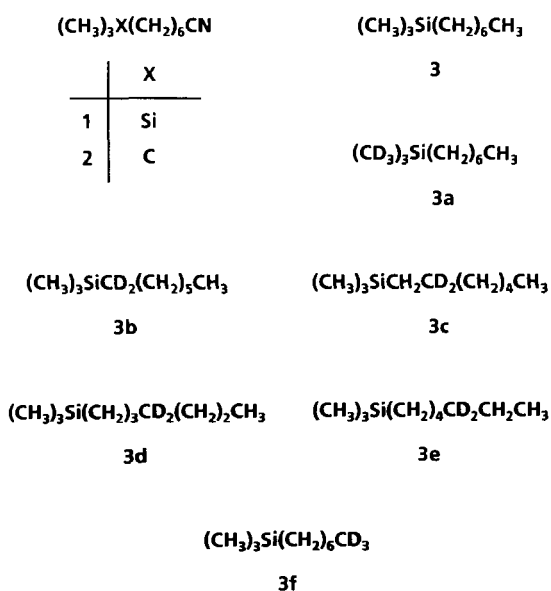
**Key Words:** Tandem mass spectrometry / Bond activation, C–C and C–H / Isomerization, degenerate / Transition–metal ions

Extensive labeling studies permit to unravel the mechanisms by which bare  $\text{Fe}^+$  activates C–H and C–C bonds of  $n$ -heptyltrimethylsilane in the gas phase. While the neutral products  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , and  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_5$  are due to an initial insertion of  $\text{Fe}^+$  into various C–C bonds of the  $n$ -heptyl chain, followed by  $\beta$ -hydrogen transfer and reductive elimination of

the neutrals, molecular hydrogen and  $\text{HSi}(\text{CH}_3)_3$  are suggested to result from initial activation of specific C–H bonds. The formation of  $\text{C}_2\text{H}_4$  is preceded by a skeletal rearrangement of the heptyl chain, rendering C-1/C-4 and C-2/C-3 equivalent; a metallacycle **10** is suggested as an intermediate.

In the preceding paper<sup>1)</sup> we have demonstrated that the  $\text{Fe}^+$  complex of 7-trimethylsilylheptanenitrile (**1-Fe**<sup>+</sup>) exhibits a unique gas-phase reactivity such that the metal ion induces a cooperation of the  $\text{SiMe}_3$  and the CN group resulting in the regiospecific activation of C–H bonds. Products due to oxidative addition of C–C bonds to the transition-metal ion, followed by reductive elimination of smaller alkane and/or alkene fragments are not observed in the metastable ion (MI) mass spectrum of **1-Fe**<sup>+</sup>. In contrast, in a previous study<sup>2)</sup> it was shown that the  $\text{Fe}^+$  complex of 8,8-dimethylnonanenitrile (**2-Fe**<sup>+</sup>) gives rise to both C–H and C–C activation products ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , and  $\text{C}_4\text{H}_8$ ), and the mechanisms underlying the unimolecular dissociation of **1-Fe**<sup>+</sup> and **2-Fe**<sup>+</sup> were elucidated by extensive labeling experiments.

Scheme 1



Here we describe the behaviour of  $n$ -heptyltrimethylsilane (**3**), when it reacts in the gas phase with bare  $\text{Fe}^+$ .<sup>3)</sup> It will be shown that, while most of the rich chemistry of **3-Fe**<sup>+</sup> may be described in conventional terms of oxidative addition of C–H/C–C bonds to  $\text{Fe}^+$ , the generation of  $\text{C}_2\text{H}_4$  points to an unprecedented degenerate isomerization of the  $n$ -heptyl moiety of **3**. Details of the mechanisms operative are uncovered by studying the isotopomers of **3** shown in Scheme 1.

The metastable  $\text{Fe}^+$  complex of **3** gives rise to the products shown in Scheme 2. Although the neutral molecules formed from **3-Fe**<sup>+</sup> are not structurally characterized, but inferred indirectly from the mass difference between the mass-selected precursor ion and the observed daughter-ions, there cannot exist any possible doubt on their structural integrity. This will become obvious when the data of the isotopomers **3a–3f** are discussed. The principal data are given in Table 1. We note the extraordinary specificity of all reactions.

1) *Generation of  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$* : The labeling data point to a straightforward process commencing with the insertion of  $\text{Fe}^+$  into the

Scheme 2. Neutral products ( $\Delta m$  and relative intensities) generated from metastable **3-Fe**<sup>+</sup>

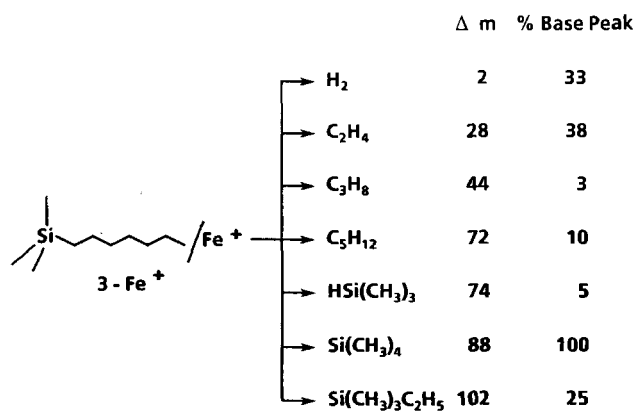


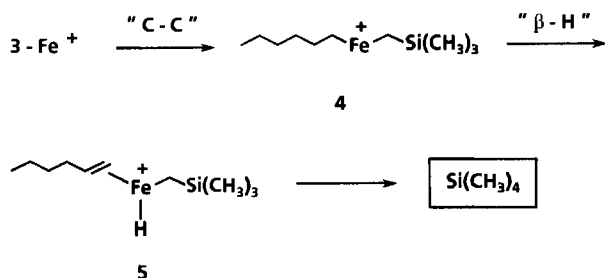
Table 1. Mass shifts in the MI mass spectra of the Fe<sup>+</sup> complexes of 3–3f<sup>a)</sup>

Fe <sup>+</sup> complex of	"H <sub>2</sub> "	"C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> "	"C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> "	Δ <i>m</i> of "neutrals" "C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> "	"HSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> "	"Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> "	"Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> "
<b>3</b>	2	28	44	72	74	88	102
<b>3a</b>	2	28	44	72	83	97	111
<b>3b</b>	3	28/30 <sup>b)</sup>	44	73	74	90	104
<b>3c</b>	3	28/30 <sup>b)</sup>	44	72	75	88	104
<b>3d</b>	2	28/30 <sup>b)</sup>	44	74	74	88	103
<b>3e</b>	2	28	46	74	74	88	102
<b>3f</b>	2	28	47	75	74	88	102

a) We note that all mass shifts are quantitative. – b) Formed in a 1:1 ratio.

C-1–C-2 bond of the heptyl chain (Scheme 3: 3-Fe<sup>+</sup> → 4), followed by a specific β-hydrogen transfer (4 → 5) and reductive elimination of Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. The fact that this process represents the base peak in the MI spectrum of 3-Fe<sup>+</sup> is possibly a reflection of the operation of a "β-silicon effect"<sup>4)</sup> in the stabilization of 4 (see also ref.<sup>1)</sup>).

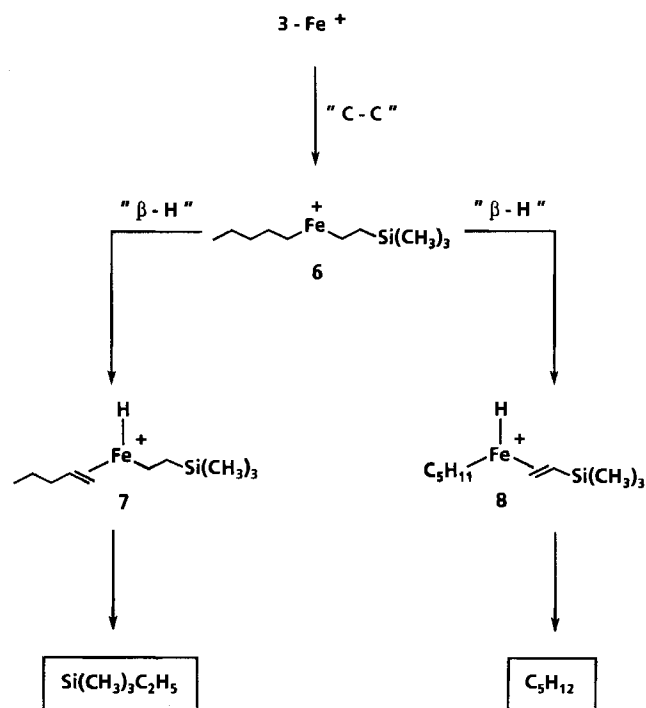
Scheme 3



2) *Formation of Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>*: From the labeling data it follows that the first two products are formed in competition from a common intermediate 6, which very likely corresponds to oxidative addition of Fe<sup>+</sup> into the C-2–C-3 bond of the heptyl chain. 6 possesses two options for β-hydrogen transfer, one involving the "C<sub>5</sub>" part (6 → 7), the other involving transfer from the silyl-substituted "C<sub>2</sub>" fragment (6 → 8). The two rearrangement processes are completed by the reductive elimination of Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> and C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, respectively (Scheme 4). The minor product C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (3%) is also due to a combination of specific processes. The neutral contains the intact C-5/C-6/C-7 part of the heptyl chain, and the missing hydrogen atom originates exclusively from C-3 as inferred from the data of 3b, 3c, and 3d, respectively. Most likely, the process commences with insertion of Fe<sup>+</sup> into the C-4–C-5 bond, followed by β-hydrogen transfer from C-3. We note that no product is observed for a β-hydrogen transfer involving the C<sub>3</sub> fragment of the initial insertion product. This may well reflect the different binding energies of the two species formed.

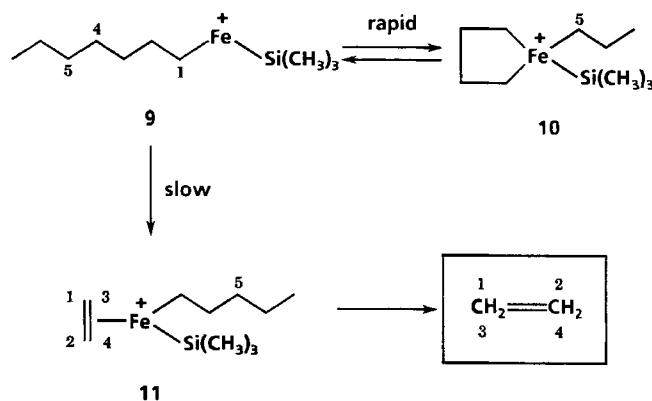
3) *The Generation of Ethylene*: For this process, which is the second most important decomposition of 3-Fe<sup>+</sup>, the labeling data require the existence of a degenerate carbon skeleton rearrangement of the heptyl chain of 3 prior to dissociation. The neutral ethylene originates from C-1/C-2/C-3/C-4. The remaining positions of the heptyl chain as well as the methyl groups of Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> do not contribute to the genesis of ethylene. These findings are in accordance with a mechanism depicted in Scheme 5. Other alternatives are conceivable; however, a thorough analysis<sup>5)</sup> rules out all variants except the one shown in Scheme 5. The crucial step involves the rapid, reversible formation of a metallacycle 10 which renders C-1/

Scheme 4



C-4 and C-2/C-3 equivalent<sup>6)</sup>. The rearrangement 9 → 11, which formally corresponds to a β-alkyl shift<sup>7)</sup>, then generates the precursor for C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> detachment. The alternative, that 10 may rearrange to a bis(ethylene) complex [i. e. (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe<sup>+</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] is highly

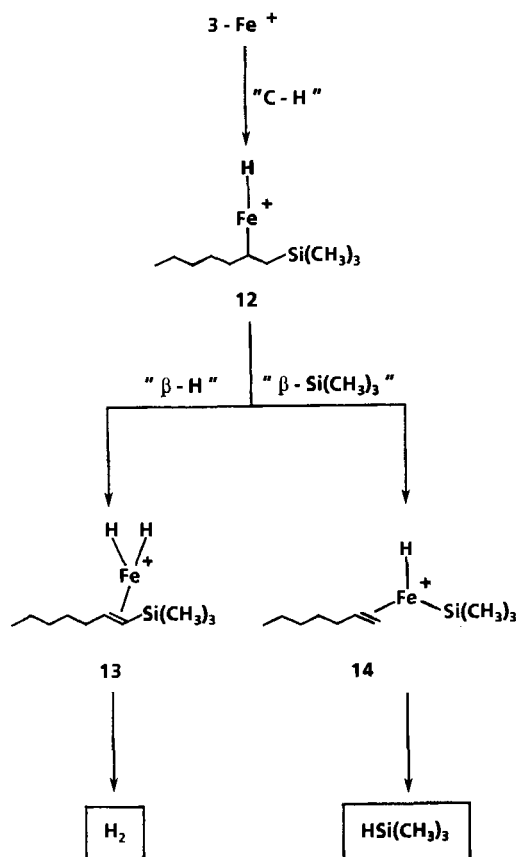
Scheme 5



unlikely on the ground that such an intermediate is expected to give rise to consecutive loss of two ethylene molecules. Even if  $3\text{-Fe}^+$  is subjected to collisional activation, no signals show up for the consecutive loss of two ethylene molecules.

4) *The Generation of Hydrogen ( $\text{H}_2$ ) and Trimethylsilane [ $\text{HSi}(\text{CH}_3)_3$ ]*: According to the labeling data, molecular hydrogen originates exclusively from C-1/C-2, and the reaction corresponds to a 1,2-elimination. Similarly,  $\text{HSi}(\text{CH}_3)_3$  is formed in a clean way involving the intact  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  group and a hydrogen atom from C-2. The latter finding excludes **9** as an intermediate *en route* to the formation of  $\text{HSi}(\text{CH}_3)_3$ . From Scheme 5 and the discussion of the " $\text{C}_2\text{H}_4$ " genesis we know that **9** is prone to undergo skeletal rearrangement ( $9 \rightleftharpoons 10$ ) which brings about interchange of C-1/C-4 and C-2/C-3. Consequently, if **9** would serve as an intermediate one should expect (in addition to loss of  $\Delta m = 75$ ) loss of  $\Delta m = 74$  from **3c**. This is not the case. We suggest, that both  $\text{H}_2$  and  $\text{HSi}(\text{CH}_3)_3$  are formed by oxidative addition of a C–H bond to  $\text{Fe}^+$ , followed by either  $\beta$ -hydrogen migration (**12**  $\rightarrow$  **13**) or transfer of a  $\beta$ - $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  group (**12**  $\rightarrow$  **14**). A possible mechanism is shown in Scheme 6.

Scheme 6



In conclusion, the present study reveals several interesting facets: (i) The chemistry of the *mono*-functional system *n*-heptyltrimethylsilane  $3\text{-Fe}^+$  is much richer than what is observed for the difunctional molecule  $1\text{-Fe}^+$ . In the former, the transition-metal ion is inserted into several C–C and C–H bonds with the consequence of generating several products. For the disubstituted alkane  $1\text{-Fe}^+$  it is the  $\text{Fe}^+$ -mediated cooperation of the two functional groups which leaves the  $\text{Fe}^+$  one trajectory only. As a consequence, the only product formed corresponds to molecular hydrogen. (ii) For  $3\text{-Fe}^+$ , all products formed in the course of C–H/C–C bond activation are generated with high site specificity (absence of scrambling). Most notable is the genesis of  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; the experimental findings establish the existence of a degenerate isomerization, preceding the actual ligand detachment.

Financial support of our work by the *Stiftung Volkswagenwerk* and the *Fonds der Chemischen Industrie* is appreciated. We are indebted to *Dr. Thomas Weiske* for technical assistance.

CAS Registry Numbers

**3**: 3429-80-9 /  $\text{Fe}$ : 7439-89-6

- 1) A. Hässelbarth, T. Prüsse, H. Schwarz, *Chem. Ber.* 209, preceding paper.
- 2) T. Prüsse, C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5986.
- 3) The experimental details are practically identical with the one described in ref. 4 of the preceding paper.
- 4) For leading references on this topic, see: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (S. Patai, Z. Rappoport, Eds.), Wiley Interscience, New York, 1989.
- 5) A. Hässelbarth, *Diploma Thesis*, Technische Universität Berlin, 1989.
- 6) For another recent example of an "equilibration process" of intact  $\text{CH}_2$  groups by the formation of metallacycles, see: <sup>6a)</sup> S. Karraß, K. Eller, C. Schulze, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **101** (1989) 634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 607. — <sup>6b)</sup> S. Karraß, T. Prüsse, K. Eller, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, in the press.
- 7) With regard to the operation of a  $\beta$ -methyl shift to transition-metal ions in gas-phase processes, there exist no consensus in the literature. For examples supporting either view, see: <sup>7a)</sup> Ref. 2) — <sup>7b)</sup> P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 784. — <sup>7c)</sup> L. F. Halle, P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Organometallics* **1** (1982) 963. — <sup>7d)</sup> R. Houriet, L. F. Halle, J. L. Beauchamp, *Organometallics* **2** (1983) 1818. — <sup>7e)</sup> D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5197. — <sup>7f)</sup> M. A. Tolbert, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 8117. — <sup>7g)</sup> R. Tonkyn, M. Ronan, J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 92. — <sup>7h)</sup> K. Eller, T. Drewello, W. Zummack, T. Allspach, U. Annen, M. Regitz, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4228. — <sup>7i)</sup> T. Prüsse, H. Schwarz, *Organometallics*, in the press. — <sup>7j)</sup> G. Czekay, T. Drewello, K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *Organometallics* **8** (1989) 2439.

[292/89]

## Reaction of 5-Amino-4,5-dihydro-4-methylene-1,2,3-triazoles with 2,4-Diaryl-5(4*H*)-oxazolone-4-yl Radicals

Emanuele Arlandini<sup>b</sup>, Francesca Clerici<sup>a</sup>, Emanuela Erba<sup>\*a</sup>, and Luisa Maria Rossi<sup>a</sup>

Istituto di Chimica Organica, Facoltà di Farmacia, Università di Milano<sup>a</sup>,  
Via Venezian 21, I-20133 Milano, Italy

Farmitalia — C. Erba S.p.A., Ricerca e Sviluppo Chimico<sup>b</sup>,  
Via dei Gracchi 35, I-20146 Milano, Italy

Received June 30, 1989

**Key Words:** *v*-Triazolines / 5(4*H*)-Oxazolones / 4,4'-Bioxazolones

When bioxazolones **2** are treated at high temperature with 5-amino-4,5-dihydrotriazoles **3**, the corresponding triazolylmethyl-5(4*H*)-oxazolones **4** and **5** are produced by dissociation of **2** into oxazolonyl radicals and reaction of these with **3**, followed by transfer of a hydrogen or morpholinyl radical. Products **4** and **5** are also formed starting from **3** and 5(4*H*)-oxazo-

lones **1**, which are oxidized during the reaction to the corresponding bioxazolone **2**. In this case, besides products **4** and **5**, the corresponding triazolymethyl-5(4*H*)-oxazolones **6** are also formed, presumably by nucleophilic attack of the anion of **1** on substrate **3**.

In a previous paper we described the reaction of 5-amino-4,5-dihydro-4-methylene-1,2,3-triazoles with some 2,4-diaryl-5(4*H*)-oxazolones and showed that the triazolines react with the anions derived from the oxazolones by a nucleophilic addition to the exocyclic double bond, followed by amine elimination to give 4-[(4-triazolyl)methyl]-5(4*H*)-oxazolones. This main reaction is accompanied in some cases by 1,3-dipolar cycloaddition of the oxazolone to the triazoline substrate, producing 3-pyrrolicarbaldehydes after rearrangement of the initial cycloadduct<sup>1)</sup>.

During an attempt to apply this reaction to the preparation of a particular compound for pharmacological investigation we treated the *o*-chlorophenyl-substituted oxazolone **1b** with dihydrotriazole **3a**, heating the two compounds in boiling 2-propanol. During the reaction a deep, intense green colour developed in the solution but disappeared at the end of the reaction. After workup, the main product obtained was **4a**, bearing a morpholine group at position 5 of the triazole ring, along with a minor amount of **6a**. A similar result was obtained using toluene instead of 2-propanol as the reaction solvent. This result was somewhat surprising, since the 4-chloro analogue of **1b** behaves normally<sup>1)</sup>, and it prompted us to examine the reaction of the same oxazolone with other methylenetriazolines. From **1b** and **3d**, compounds **4b** and **5b** were formed, as well as a substantial amount of the 2-(triazolylmethyl) derivative **6b**. **1b** and **3e** gave an analogous result producing **4c**, **5c**, and **6c**. The *o*-halogeno-substituted oxazolones **1a**, **c** behaved as follows: from **1a** and **3c** only compound **6d** could be isolated in an appreciable amount from the reaction mixture; from **1c** and **3c** compounds **4d** and **6e** were formed. In all the above cases the solution turned deep green during the reaction. Since this fact, taken together with the nature of products **4** (see Discussion), suggested the possible existence of a radical species derived from oxazolones **1** as a reaction intermediate, the substrates **3** were treated at high temperature with bioxazolones **2** assuming that these compounds would decompose thermally into the corresponding radicals.

The formation of bioxazolones from oxazolones by spontaneous oxidation<sup>2,3)</sup> or reaction with nickel peroxide<sup>4)</sup> has been reported.

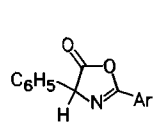
We obtained compounds **2a–e** in satisfactory yield by oxidation of the corresponding oxazolones with manganese dioxide in methylene chloride solution<sup>5)</sup>. Compounds **2a–e** were identified mainly by their IR spectra which showed a strong lactone absorption at about 1820 cm<sup>-1</sup><sup>6–8)</sup>. Only **2f** could not be completely purified and was possibly contaminated with **1d** when used for the subsequent reaction. Compounds **2b**, **c** reacted in boiling toluene with **3d** affording a mixture of **4b**, **5b** and **4f**, **5e**, respectively. When treated with **3b**, bioxazolone **2f** afforded practically only product **4e** with a trace amount of compounds **5d** and **6e**. The latter could only be identified in the NMR spectrum of the crude reaction mixture. Bioxazolones **2a**, **d**, **e** showed lower reactivity, thus requiring a higher reaction temperature, i.e. boiling xylene. All reactions performed with triazolines **3b** or **3f** gave mixtures of the corresponding compounds **4** (i.e. **4g**, **4h**, and **4i**) and of compounds **5** (i.e. **5f**, **5g**, **5h**).

Compounds **4**, **5**, and **6** could be identified by their analytical, spectroscopic, and mass data. For compounds **5** and **6** these are in agreement with those of analogous products<sup>1)</sup>. In the IR spectrum compounds **4** show the expected lactone absorption ( $\tilde{\nu} = 1820$  to 1830 cm<sup>-1</sup><sup>6)</sup>) and in the <sup>1</sup>H-NMR spectrum a typical AB pattern ( $\delta = 3.4–3.9$ ,  $J = 15$  Hz) associated with the CH<sub>2</sub> group, generally partially overlapped by the morpholine CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub> multiplet. Mass spectra of compounds **4** show molecular ions in agreement with the proposed structures and a fragmentation pattern similar to that observed in compounds **5** and **6** and in their analogs **1**. However, mass spectra of compounds **4** reveal a significant difference: the base peak is always present at  $m/z = 112$  and is probably due to the *N*-cyanomorpholine fragment [O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCN<sup>+</sup>•].

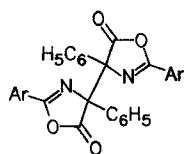
### Discussion

The products obtained in each instance are summarized with their yields in Table 1.

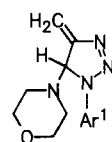
For the interpretation of the reactions it should be noted that bioxazolone compounds **2** react only at a relatively high tempera-



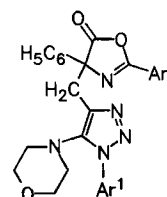
	Ar
1a	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -F-2
b	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-2
c	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Br-2



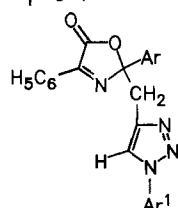
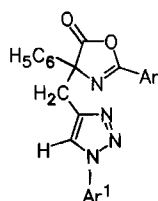
	Ar
2a	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -F-2
b	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-2
c	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Br-2
d	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> -4
e	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-4
f	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -I-2



	Ar1
3a	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -F-4
b	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> -4
c	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CF <sub>3</sub> -3
d	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> -4
e	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> -4
f	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-4



	Ar	Ar1
4a	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -F-4
b	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> -4
c	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> -4
d	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Br-2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CF <sub>3</sub> -3
e	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -I-2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> -4
f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -Br-2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> -4
g	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -F-2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> -4
h	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> -4	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-4
i	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -Cl-4



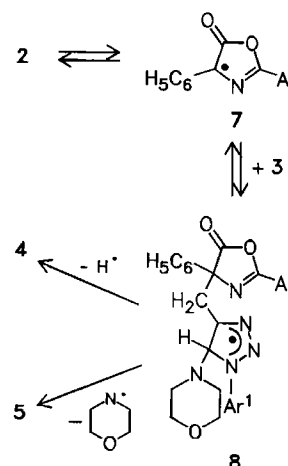
	Ar	Ar1		Ar	Ar1
5a	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -F-4	6a	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -F-4
b	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> -4	b	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> -4
c	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> -4	c	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> -4
d	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -I-2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> -4	d	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -F-2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CF <sub>3</sub> -3
e	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Br-2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> -4	e	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Br-2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CF <sub>3</sub> -3
f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -F-2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> -4	f	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -I-2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> -4
g	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> -4	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-4			
h	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-4	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-4			

ture. This suggests that compounds **2** dissociate at elevated temperatures into reactive radical species **7**, the reverse of their formation from oxazolones **1**. This fact has been confirmed by an ESR experiment which showed clear evidence of the presence of the 2-(2-chlorophenyl)-4-phenyl-5-oxazolonyl radical in a hot solution of **2b**<sup>9</sup>. Moreover, it is known that triazoles **3** can react with simple radical species affording 5-amino-1-aryl-*v*-triazoles and/or 1-aryl-*v*-triazoles<sup>10</sup>. Accordingly, when compounds **2** react with **3** at a sufficiently high temperature, the corresponding radical **7** attacks the substrate **3**, forming the delocalized radical intermediate **8**; this is

transformed into **4** or **5** by transfer of a hydrogen or a morpholinyl radical, respectively. The formation of **8** itself is most likely reversible, as well<sup>11</sup>. However, in the present case the aromatization of **8** into **4** or **5** acts as the driving force of the reaction, rendering the whole process irreversible.

Table 1. Reaction conditions and yields

Starting compd.	Reaction solvent	Eluent	Yield of <b>4</b> (%)	Yield of <b>5</b> (%)	Yield of <b>6</b> (%)
<b>1a</b> + <b>3c</b>	2-propanol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /AcOEt (9:1)	—	—	54
<b>2a</b> + <b>3b</b>	toluene	cyclohexane/AcOEt (7:3)	60	12	—
<b>1b</b> + <b>3a</b>	toluene	cyclohexane/AcOEt (3:2)	28	3	—
<b>1b</b> + <b>3a</b>	2-propanol	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /AcOEt (9:1)	19	—	10
<b>1b</b> + <b>3e</b>	toluene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /AcOEt (9:1)	29	5	42
<b>1b</b> + <b>3d</b>	2-propanol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /AcOEt (9:1)	43	5	4
<b>2b</b> + <b>3b</b>	toluene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /AcOEt (9:1)	25	15	—
<b>1c</b> + <b>3c</b>	2-propanol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /AcOEt (9:1)	41	—	14
<b>2c</b> + <b>3d</b>	toluene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /AcOEt (9:1)	38	10	—
<b>2d</b> + <b>3f</b>	xylene	cyclohexane/AcOEt (4:1)	25	35	—
<b>2e</b> + <b>3f</b>	xylene	cyclohexane/AcOEt (4:1)	45	38	—
<b>2f</b> + <b>3b</b>	toluene	cyclohexane/AcOEt (7:3)	37	—	—



A more complicated picture exists when compounds **1** are used as reactants. In this case the corresponding bioxazolones **2** can be formed spontaneously during the reaction. Two possibilities exist: (i) the bioxazolone is thermally unstable under the reaction conditions; in this case it cleaves into radicals **7**. Accordingly, both **1** (as a nucleophilic reagent) and **7** (as a radical reagent) are competing for substrates **3**. (ii) When the bioxazolone is thermally stable under the reaction conditions, it does not react, and only products **6** of nucleophilic reaction may be formed. Three products would now

be expected, i.e. compounds **4** and **5**, deriving from the radical reaction, and **6**, the result of the nucleophilic attack of the anion of **1**. In fact it has been demonstrated<sup>1)</sup> that this anion reacts exclusively at C-2 when the Ar group bears an electron-withdrawing group, as in the present case.

As mentioned above, the experimental observation is that compounds **2b**, **c**, **f** react in boiling 2-propanol, whereas **2a**, **d**, **e** are more resistant to cleavage and require higher temperatures. In agreement with this, compound **1a** affords only nucleophilic reaction products in boiling 2-propanol, whereas **1b** and **1c** produce all three kinds of products under these conditions.

The authors are grateful to Prof. L. Grossi (University of Bologna) for recording and discussing the ESR spectra. The *Min-*

*istero della Pubblica Istruzione* (Rome) is thanked for financial support.

## Experimental

IR: Perkin-Elmer 197 Infrared Spectrometer. — <sup>1</sup>H NMR (tetramethylsilane as internal standard): Varian 360 A and Varian EM 390. — MS: Varian MAT 311-A, equipped with a combined FI/FD/EI ion source (EMC range: 13–20 mA). Electron ionization technique (electron energy 70 eV; direct inlet system). — Melting points are not corrected.

4,5-Dihydro-4-methylene-*v*-triazoles **3a–f** have been described previously: **3a** and **3b**<sup>12)</sup>, **3c**<sup>13)</sup>, **3d**<sup>14)</sup>, **3e**<sup>15)</sup>, **3f**<sup>16)</sup>.

Table 2. Physical and analytical data

Compd.	M. p.	Recryst. solvent	IR (nujol) ν(C=O) [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup>			Analysis	formula (mol. weight)	calcd. found		
				–CH <sub>2</sub> –	5-H or morpholine	aromatics			others	C	H
<b>4a</b>	171–172	CH <sub>3</sub> CN	1820	3.59, 3.88 ( <i>J</i> = 15 Hz)	2.70–3.20, 3.35–3.75	6.91–8.05		C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> ClFN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> (531.0)	63.21 63.15	4.36 4.51	13.16 13.15
<b>4b</b>	182–184	CH <sub>3</sub> CN	1820	3.60, 3.85 ( <i>J</i> = 15 Hz)	2.80–3.21, 3.55–3.78	7.25–8.45		C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (558.4)	60.16 59.89	4.12 4.36	15.05 14.87
<b>4c</b>	143–145	EtOH	1820	3.38, 4.00 ( <i>J</i> = 15 Hz)	2.75–3.08, 3.40–3.70	6.80–7.95	3.80 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> )	C <sub>29</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (543.9)	64.09 64.30	4.78 5.00	12.89 12.84
<b>4d</b>	155–156	EtOH/iPr <sub>2</sub> O	1818	3.65, 3.95 ( <i>J</i> = 15 Hz)	2.80–3.25, 3.41–3.81	7.15–8.10		C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> BrF <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> (627.4)	55.51 55.66	3.82 3.83	11.16 10.92
<b>4e</b>	150–151	EtOH	1820	3.65, 3.82 ( <i>J</i> = 15 Hz)	2.85–3.11, 3.50–3.61	7.02–8.05	2.49 (s, 3H, CH <sub>3</sub> )	C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> JN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> (619.4)	56.22 56.11	4.20 4.31	11.30 11.08
<b>4f</b>	191	CH <sub>3</sub> CN	1825	3.68, 3.95 ( <i>J</i> = 15 Hz)	2.82–3.21, 3.50–3.81	7.01–8.51		C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> BrN <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (603.4)	55.72 55.94	3.81 3.81	13.92 14.17
<b>4g</b>	<sup>b)</sup>		1818	3.65, 3.85 ( <i>J</i> = 15 Hz)	2.84–3.12, 3.50–3.72	7.00–8.04	2.49 (s, 3H, CH <sub>3</sub> )				
<b>4h</b>	155	EtOH	1830	3.62, 3.81 ( <i>J</i> = 15 Hz)	2.81–3.15, 3.55–3.81	6.79–8.08		C <sub>29</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (544.0)	64.02 64.35	4.78 4.81	12.87 12.72
<b>4i</b>	165	EtOH	1830	3.61, 3.84 ( <i>J</i> = 15 Hz)	2.90–3.15, 3.55–3.75	7.22–8.09		C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> (548.4)	61.31 60.95	4.19 4.07	12.77 12.91
<b>5a</b>	151–152	EtOH	1810	3.71	7.74	6.92–8.00		C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> ClFN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (446.9)	64.48 64.08	3.60 3.79	12.50 12.31
<b>5b</b>	197–199	CH <sub>3</sub> OH	1810	3.72	7.98	7.22–8.40		C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (473.9)	59.80 59.90	3.37 3.43	14.77 14.49
<b>5c</b>	155–157	EtOH	1810	3.70	7.72	6.78–7.88	3.78 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> )	C <sub>25</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (458.4)	65.43 65.11	4.14 4.30	12.21 11.92
<b>5e</b>	188–189	CH <sub>3</sub> CN	1805	3.72 (br.)	8.82	7.29–8.52		C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> BrN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (518.3)	55.61 55.34	3.11 2.88	13.51 13.39
<b>5f</b>	150–151	iPrOH	1818	3.82	7.73	7.05–8.02	2.47 (s, 3H, CH <sub>3</sub> )	C <sub>25</sub> H <sub>19</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (426.4)	70.42 70.50	4.46 4.53	13.14 13.13
<b>5g</b>	186	CH <sub>3</sub> CN	1815	3.70	8.62	7.01–8.04	3.85 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> )	C <sub>25</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (458.9)	63.38 63.60	4.44 4.32	13.03 12.04
<b>5h</b>	180	EtOH	1822	3.74 (br.)	8.60	7.32–8.20		C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (463.3)	62.20 61.95	3.40 3.66	12.09 11.72
<b>6a</b>	110–112	EtOH	1780	3.80, 4.52 ( <i>J</i> = 14 Hz)	7.75	6.92–8.45		C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> ClFN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (446.9)	64.50 64.46	3.61 3.72	12.54 12.46
<b>6b</b>	164–166	EtOH	1785	4.04 (br.)	8.80	7.26–8.44		C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (473.9)	60.80 60.52	3.37 3.46	14.77 14.56
<b>6c</b>	128–129	CH <sub>3</sub> OH	1770	4.02 (br.)	7.54	6.72–8.32	3.76 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> )	C <sub>29</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (458.4)	65.43 65.10	4.14 4.23	12.21 11.82
<b>6d</b>	96–97	iPr <sub>2</sub> O	1775	4.12, 3.86 ( <i>J</i> = 15 Hz)	7.90	6.98–8.52		C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (480.4)	62.49 62.31	3.35 3.29	11.66 11.48
<b>6e</b>	150–151	CH <sub>3</sub> CN	1765	3.94, 4.27 ( <i>J</i> = 14 Hz)	7.92	7.10–8.55		C <sub>25</sub> H <sub>16</sub> BrF <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O (559.3)	53.67 53.65	3.22 2.99	10.01 10.13

<sup>a)</sup> DMSO for compounds **5a**, **5g**, **5h**, **6b**. — <sup>b)</sup> Undistillable oil which gave only poor analytical results.

Appendix: MS data (*m/z*, rel. int.): **1a**: EI-MS: 271 (2) [M<sup>+</sup>], 244 (7), 224 (22), 143 (27), 139 (58), 111 (22), 105 (22), 99 (43), 70 (34), 61 (48), 56 (100). — **2b**: FD-MS: 541 (6) [MH<sup>+</sup>], 270 (100); EI-MS: 270 (9), 227 (16), 142 (41), 139 (100), 111 (31), 75 (16). — **2d**: FD-MS: 532 (2) [M<sup>+</sup>], 266 (100); EI-MS: 444 (2), 327 (2), 267 (14), 266 (20), 255 (19), 223 (8), 208 (6), 135 (100), 107 (23), 77 (36). — **4a**: FD-MS: 531 (100) [M<sup>+</sup>], 446 (5). — EI-MS: 531 (0.2) [M<sup>+</sup>], 261 (18), 233 (7), 162 (7), 149 (13), 148 (12), 139 (22), 112 (100), 84 (41). — **4b**: EI-MS: 558 (0.4) [M<sup>+</sup>], 485 (2), 400 (2), 288 (18), 278 (3), 243 (6), 214 (32), 213 (17), 139 (42), 112 (100). — **4c**: EI-MS: 543 (0.5) [M<sup>+</sup>], 273 (28), 245 (21), 214 (7), 201 (6), 161 (20), 260 (21), 139 (68), 112 (100). — **5a**: EI-MS: 446 (7) [M<sup>+</sup>], 348 (2), 279 (3), 270 (2), 224 (5), 148 (100), 139 (43), 95 (44), 75 (34). — **5b**: EI-MS: 473 (10) [M<sup>+</sup>], 400 (2), 375 (2), 306 (4), 270 (10), 275 (57), 149 (30), 145 (40), 139 (100), 129 (39). — **5c**: EI-MS: 458 (4) [M<sup>+</sup>], 351 (1), 299 (2), 160 (100), 145 (13), 139 (25), 117 (12), 111 (13), 92 (14), 77 (23). — **6a**: EI-MS: 446 (3) [M<sup>+</sup>], 402 (14), 374 (83), 373 (100), 253 (37), 244 (20), 235 (16), 148 (99), 139 (53), 95 (84), 89 (69), 75 (40). — **6b**: FD-MS: 473 (100) [M<sup>+</sup>], 429 (85), 401 (87); EI-MS: 473 (0.3) [M<sup>+</sup>], 401 (8), 400 (13), 370 (5), 354 (7), 256 (30), 253 (12), 149 (25), 139 (21), 137 (20), 119 (100). — **6c**: EI-MS: 458 (0.5) [M<sup>+</sup>], 414 (8), 386 (52), 385 (100), 371 (20), 253 (74), 160 (35), 134 (34), 90 (57), 89 (64), 77 (61).

4,4'-Bi[2-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-5(4H)-oxazolone] (**2d**) has been described previously<sup>4)</sup>.

5(4H)-Oxazolones (**1**). — *General Procedure*: A solution of the corresponding acylated glycine (20 mmol), prepared by the Schotten-Baumann method, was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 ml), and a molar amount of dicyclohexylcarbodiimide (DCC) was added. The reaction mixture was stirred for 2 h. The precipitated dicyclohexylurea was filtered off. The solution was evaporated under reduced pressure, the oily residue was taken up in boiling 2-propanol and filtered.

2-(2-Fluorophenyl)-4-phenyl-5(4H)-oxazolone (**1a**): From *N*-(2-fluorobenzoyl)-*C*-phenylglycine (m. p. 125–126°C). Yield 65%, m. p. 105–106°C. — IR (nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1820–1790 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>FNO<sub>2</sub> (255.2) Calcd. C 70.59 H 3.92 N 5.45  
Found C 70.82 H 3.92 N 5.31

2-(2-Chlorophenyl)-4-phenyl-5(4H)-oxazolone (**1b**): From *N*-(2-chlorobenzoyl)-*C*-phenylglycine (m. p. 150–151°C). Yield 68%, m. p. 164–167°C. — IR (nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1830–1780 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1660 (C=N).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>2</sub> (271.7) Calcd. C 66.30 H 3.71 N 5.15  
Found C 65.95 H 3.49 N 4.90

2-(2-Bromophenyl)-4-phenyl-5(4H)-oxazolone (**1c**): From *N*-(2-bromobenzoyl)-*C*-phenylglycine (m. p. 165–166°C). Yield 65%, m. p. 166–167°C. — IR (nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1815–1795 cm<sup>-1</sup> (C=O) 1650 (C=N).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>BrNO<sub>2</sub> (316.1) Calcd. C 56.91 H 3.16 N 4.43  
Found C 56.61 H 3.10 N 4.12

4,4'-Bioxazolones (**2**). — *General Procedure*: A solution of **1** (10 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was stirred at room temp. for 4 h with a catalytic amount of MnO<sub>2</sub>. The reaction mixture was filtered and the filtrate evaporated. The residue was taken up in diethyl ether and filtered.

4,4'-Bi[2-(2-fluorophenyl)-4-phenyl-5(4H)-oxazolone] (**2a**): Yield 69%, m. p. 179°C (dec). — IR (nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1820–1780 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (508.5) Calcd. C 70.86 H 3.57 N 5.51  
Found C 70.58 H 3.75 N 5.40

4,4'-Bi[2-(2-chlorophenyl)-4-phenyl-5(4H)-oxazolone] (**2b**): Yield 66%, m. p. 170°C (dec). — IR (nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1820–1790 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (541.4) Calcd. C 66.50 H 3.32 N 5.11  
Found C 66.21 H 3.27 N 4.98

4,4'-Bi[2-(2-bromophenyl)-4-phenyl-5(4H)-oxazolone] (**2c**): Yield 63%, m. p. 162–164°C (dec). — IR (nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1820–1790 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (550.4) Calcd. C 65.46 H 3.29 N 5.09  
Found C 65.13 H 3.52 N 4.81

4,4'-Bi[2-(4-chlorophenyl)-4-phenyl-5(4H)-oxazolone] (**2e**): Yield 74%, m. p. 182°C (dec). — IR (nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1830–1790 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (541.4) Calcd. C 66.50 H 3.32 N 5.17  
Found C 66.32 H 3.60 N 5.01

*Reaction of 5(4H)-Oxazolones 1a–c with 4,5-Dihydro-4-methylene-*v*-triazoles 3a, c–e.* — *General Procedure*: 10 mmol of 5(4H)-oxazolone and 10 mmol of 4,5-dihydro-4-methylene-*v*-triazole were dissolved in 30 ml of the reaction solvent (as indicated in Table 1), and the solution was stirred under N<sub>2</sub> at reflux temp. for ca. 1 h

until disappearance of the starting materials (checked by TLC). The solution mixture was evaporated and chromatographed on a silica gel column with the solvent indicated in Table 1 affording pure products **4** and/or **5** and/or **6**. Analytical data are given in Table 2.

*Reaction of 4,4'-Bioxazolones 2a–f with 4,5-Dihydro-4-methylene-*v*-triazoles 3b, d, f.* — *General Procedure*: A solution of 10 mmol of 4,4'-bioxazolones and 10 mmol of 4,5-dihydro-4-methylene-*v*-triazole in the solvent indicated in Table 1 (30 ml) was stirred under N<sub>2</sub> at reflux temp. for ca. 1 h until disappearance of the starting material (checked by TLC). The reaction mixture was evaporated and chromatographed on a silica gel column with the indicated eluent affording pure compounds **4** and/or **5**. Analytical data are given in Table 2.

#### CAS Registry Numbers

**1a**: 122409-89-6 / **1b**: 122409-90-9 / **1c**: 122409-91-0 / **1e**: 22887-57-6 / **2a**: 122409-92-1 / **2b**: 122409-93-2 / **2c**: 122409-94-3 / **2d**: 99553-83-0 / **2e**: 122409-95-4 / **2f**: 122409-96-5 / **3a**: 98700-38-0 / **3b**: 98700-39-1 / **3c**: 122409-97-6 / **3d**: 74073-15-7 / **3e**: 104681-15-4 / **3f**: 74820-12-5 / **4** (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Cl-2, Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Me-4): 122409-80-7 / **4a**: 122409-71-6 / **4b**: 122409-77-2 / **4c**: 122409-74-9 / **4d**: 122409-82-9 / **4e**: 122424-08-2 / **4f**: 122409-84-1 / **4g**: 122409-69-2 / **4h**: 122409-86-3 / **4i**: 122409-87-4 / **5** (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Cl-2, Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Me-4): 122409-81-8 / **5a**: 122409-72-7 / **5b**: 122409-78-3 / **5c**: 122409-75-0 / **5e**: 122409-85-2 / **5f**: 122409-70-5 / **5g**: 110698-99-2 / **5h**: 122409-88-5 / **6a**: 122409-73-8 / **6b**: 122409-79-4 / **6c**: 122409-76-1 / **6d**: 122409-68-1 / **6e**: 122409-83-0 / 2-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CONHCH(Ph)CO<sub>2</sub>H: 122409-98-7 / 2-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CONHCH(Ph)CO<sub>2</sub>H: 122409-99-8 / 2-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CONHCH(Ph)CO<sub>2</sub>H: 122410-00-8

<sup>1)</sup> N. Almirante, E. Arlandini, E. Erba, D. Pocar, P. Trimarco, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 1073.

<sup>2)</sup> H. Gotthardt, R. Huisgen, H. O. Bayer, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 4340.

<sup>3)</sup> N. Gakis, M. Marky, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **59** (1976) 2149.

<sup>4)</sup> A. Marquez, C. A. Chuaqui, H. Rodriguez, L. Zagal, *Tetrahedron* **41** (1985) 2341.

<sup>5)</sup> All dihydro dimers **2** are indicated as 4,4'-bioxazolones, and this was confirmed by <sup>13</sup>C NMR for compound **2d**. According to the literature<sup>3,4)</sup> 4,2'-bioxazolones may also be found. However, in the present case this is unimportant since both bioxazolones afford the same radicals.

<sup>6)</sup> W. Steglich, B. Kuber, P. Gruber, *Chem. Ber.* **106** (1973) 2870.

<sup>7)</sup> M. Pinza, G. Pifferi, F. Nasi, *Synthesis* **1980**, 55.

<sup>8)</sup> M. D'Anello, E. Erba, M. L. Gelmi, D. Pocar *Chem. Ber.* **121** (1988) 67.

<sup>9)</sup> An extensive spectroscopic study is in progress both on the structure of radicals **7** and the kinetics of dissociation of substrate **2**. Complete results will be published in due course.

<sup>10)</sup> N. Almirante, S. Cicardi, C. Napoletano, M. Serravalle, *Tetrahedron* **43** (1987) 625.

<sup>11)</sup> Since it is known that the reactivity of captodative radicals is generally low, owing to their own delocalization, this is in agreement with the negative results obtained in attempts to bring compounds **2** to reaction with some unsaturated esters and nitriles or vinyl ethers.

<sup>12)</sup> R. Destro, E. Erba, L. Forti, D. Pocar, D. Scarcella, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1377.

<sup>13)</sup> E. Erba, M. L. Gelmi, D. Pocar, P. Trimarco, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1083.

<sup>14)</sup> P. Dalla Croce, D. Pocar, R. Stradi, P. Trimarco, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1980**, 141.

<sup>15)</sup> N. Almirante, M. Ballabio, G. Bianchetti, A. Cambiaghi, D. Pocar, *J. Chem. Res. (S)* **1986**, 132.

<sup>16)</sup> S. Cilloni, D. Pocar, L. M. Rossi, P. Trimarco, *J. Chem. Res. (S)* **1980**, 14.

<sup>17)</sup> G. Höfle, W. Steglich, H. Dan, *Chem. Ber.* **109** (1976) 2048.



## Kurzmitteilung / Short Communication

Concave Reagents, 4<sup>1, 2)</sup>

### Protonation of Nitronate Anions via Concave Pyridines. Stereoselective C-Protonation versus Nef Reaction

Ulrich Lüning\*, Roland Baumstark, Michael Müller, Carsten Wangnick, and Fritz Schillinger

Chemisches Laboratorium der Universität,  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg, F.R.G.

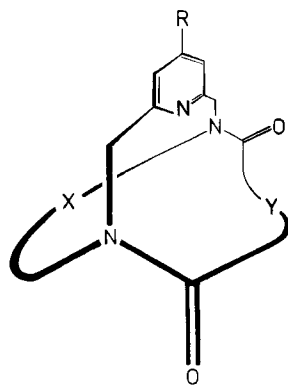
Received October 4, 1989

**Key Words:** Bases, concave / Protonation, regioselective / Nef reaction / *aci*-Nitro compounds

The intramolecular competition for C- or O-protonation of the nitronate anion **5a** is determined by sterical factors and by the [EtOH<sub>2</sub><sup>⊕</sup>] concentration. The product of the Nef reaction

**6** is formed in buffered, non-acidic media when the proton donors are sterically hindered.

To increase or alter the selectivities of standard reagents in organic chemistry (acids and bases, reagents for oxidations or reductions), concave pyridines<sup>1, 3)</sup> **1** and concave 1,10-phenanthrolines<sup>4, 5)</sup> have been synthesized. Here, the use of concave pyridines **1** as protonating agents in a regio- and stereoselective protonation reaction is reported<sup>6)</sup>.



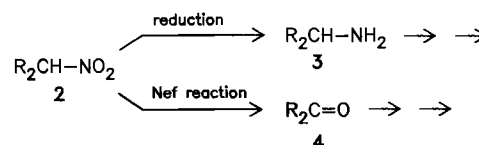
	X	Y	R
<b>1a</b>	CH <sub>2</sub> [CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>10</sub>	OMe
<b>1b</b>	CH <sub>2</sub> [CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>10</sub>	OMe
<b>1c</b>	CH <sub>2</sub> [CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>10</sub>	H
<b>1d</b>	CH <sub>2</sub> [CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	H
<b>1e</b>	CH <sub>2</sub> [CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>10</sub>	H

For two reasons, nitronate anions were chosen as substrates:

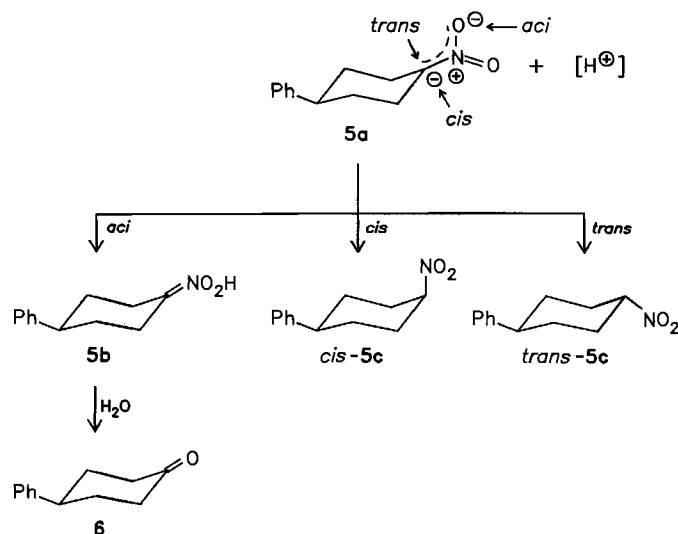
(i) Nitro compounds **2** are important building blocks in organic chemistry<sup>7)</sup>. They can not only be transformed into amines **3** and other nitrogen-containing compounds but also into aldehydes and ketones **4** by the Nef reaction<sup>8)</sup>.

(ii) Furthermore, in a cyclic nitronate anion like **5a** three protonation pathways are conceivable and can be investigated simultaneously: Protonation at the α-C atom from the two possible faces

of the cyclohexane ring leads to *cis*-**5c** and *trans*-**5c**. Protonation at an oxygen atom of the NO<sub>2</sub>-group results in the *aci*-form **5b** which is an intermediate of the Nef reaction<sup>8)</sup>. Thus, the latter reaction leads to carbonyl compounds, whereas *cis* and *trans* protonation govern the stereochemistry of the nitro compounds.



The Nef reaction is usually carried out in strongly acidic media<sup>8)</sup>, exploiting the good O-protonating abilities of the proton donors H<sub>3</sub>O<sup>⊕</sup> or EtOH<sub>2</sub><sup>⊕</sup>. In the 1-nitro-4-phenylcyclohexyl anion (**5a**), too, O-protonation predominated (C-protonation ≤ 5%) when the [EtOH<sub>2</sub><sup>⊕</sup>] concentration was high (*p*-toluenesulfonic acid in ethanol). The products of the C-protonation, *cis*-**5c** and *trans*-**5c**, could



only be observed when proton sources like protonated pyridines  $7 \cdot \text{H}^{\oplus}$  were used and the  $[\text{EtOH}_2^{\oplus}]$  concentration was lowered (buffered). In those cases, the percentage of *cis*-5c increased<sup>9)</sup> with increasing sterical hindrance of the pyridine 7 [pyridine (7a): ca. 42%; 2-methylpyridine (7b): 65%; 2,6-dimethylpyridine (7c): 75%; 2,4,6-trimethylpyridine (7d): 78%].

But when the concave pyridines 1 were used as proton donors, the Nef product 6 again was found in yields from ca. 8% to  $\geq 95\%$  depending on the nature of the concave pyridine 1 (see Table 1 and Figure 1). Furthermore, the concentrations of the concave pyridine 1 and *p*-toluenesulfonic acid had an influence on the yield of the ketone 6 (see Table 2).

Table 1 and 2 and Figure 1 show that the yield of the cyclohexanone 6 is influenced by the following factors: less Nef product 6 was formed if (i) the *p*-toluenesulfonic acid concentration was decreased or if (ii) more of the basic concave pyridines 1 were used. This indicates an  $[\text{EtOH}_2^{\oplus}]$  concentration dependence of this protonation reaction: Higher  $[\text{EtOH}_2^{\oplus}]$  concentrations give more *O*-protonation and thus more ketone 6<sup>10)</sup>. The *C*-protonation on the other hand is determined by the concentration of the protonated concave pyridine  $1 \cdot \text{H}^{\oplus}$ . In buffer systems of equal  $[\text{EtOH}_2^{\oplus}]$  concentration, higher molarities of the concave pyridine 1c led to more *cis*-5c and *trans*-5c. But nevertheless, the Nef product 6 was formed in buffered solutions at  $[\text{EtOH}_2^{\oplus}]$  concentrations where the protonated pyridines  $7 \cdot \text{H}^{\oplus}$  only yielded *cis*-5c and *trans*-5c! This is illustrated in Figure 2.

A mechanistic explanation of these results is difficult, because the three protonation pathways may involve different possible proton donors: e.g.  $\text{EtOH}_2^{\oplus}$ , EtOH, protonated pyridines.  $\text{EtOH}_2^{\oplus}$  leads

to the *aci* compound 5b (see *p*-toluenesulfonic acid experiment), whereas proton donors as the protonated pyridines  $7 \cdot \text{H}^{\oplus}$  prefer *C*-protonation while simultaneously buffering the  $[\text{EtOH}_2^{\oplus}]$  concentration. The concave pyridines  $1 \cdot \text{H}^{\oplus}$  also buffer the solution but, probably for steric reasons, the *C*-protonation is slowed down

Table 1. GLC-determined ratios of the products 6, *cis*-5c, and *trans*-5c, obtained by the protonation of the nitronate anion 5a with varying proton sources

proton source	6 (%)	<i>cis</i> -5c (%)	<i>trans</i> -5c (%)	relative basicity $\log K^{\text{II}}$
7a · H <sup>⊕</sup>	13–17	40–44	43–47	ca. 0
7b · H <sup>⊕</sup>	2	65	33	0.7
7c · H <sup>⊕</sup>	3	75	22	1.3
7d · H <sup>⊕</sup>	1	78	21	–
7e · H <sup>⊕</sup>	$\geq 95$	–	–	–1.2
1a · H <sup>⊕</sup>	ca. 8	ca. 40	ca. 52	>1.4
1b · H <sup>⊕</sup>	28	36	36	1.0
1c · H <sup>⊕</sup>	71	12	16	0.6
1d · H <sup>⊕</sup>	71	11	18	0.4
1e · H <sup>⊕</sup>	$\geq 95$	–	–	–0.3
9a · H <sup>⊕</sup>	67	13	20	0.9 <sup>4)</sup>
9b · H <sup>⊕</sup>	$\geq 95$	–	–	0.1 <sup>14)</sup>
8	$\geq 95$	–	–	–
PhCO <sub>2</sub> H	2	33	65	–
MeCO <sub>2</sub> H	1–2	39	60	–
TosOH	$\geq 95$	–	–	–

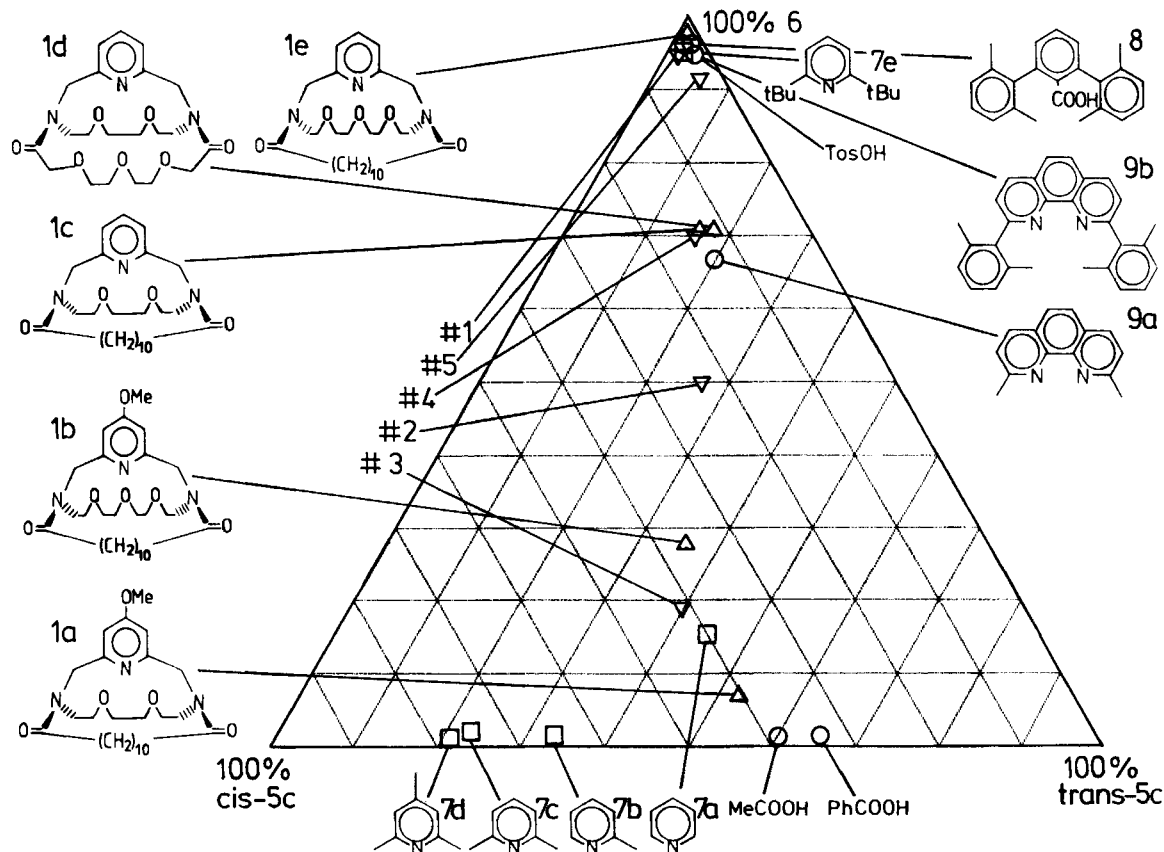


Figure 1. Representation of the yields of the products 6, *cis*-5c, and *trans*-5c for the protonation reaction of the nitronate anion 5a by different proton sources [pyridines 7/TosOH (□), concave pyridines 1/TosOH (Δ), 1c/TosOH in varying concentrations (▽), other proton donors (○)]; see also Tables 1 and 2

to such an extent that the  $[\text{EtOH}_2^{\oplus}]$  concentration is still large enough to be responsible for the *O*-protonation<sup>11</sup>. Thus, the fate of the reaction is controlled by the competition between sterically controlled *C*-protonation and basicity-controlled *O*-protonation.

Table 2. Influence of the concentrations of the concave pyridine 1 and *p*-toluenesulfonic acid on the ratio of the products 6, *cis*-5c, and *trans*-5c, obtained in protonation reactions of the nitronate anion 5a

run #	7 [mM]	TosOH [mM]	6 (%)	<i>cis</i> -5c (%)	<i>trans</i> -5c (%)
1	220	200	≥95	—	—
2	660	200	50	23	27
3	660	60	19	41	40
4	220	60	70	13	17
5	22 <sup>a)</sup>	6	92	3	5

<sup>a)</sup> 10 ml of buffer was used.

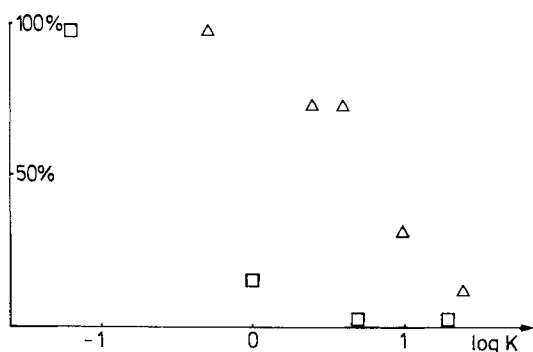


Figure 2. The percentage of the Nef product 6 in the protonation reactions of the nitronate anion 5a by concave pyridines 1 (△) or by pyridines 7 (□) is plotted versus their relative basicity  $\log K$ <sup>1,4)</sup>

This leads to the following prediction: If a proton source is sterically crowded and its acidity is not too low, *O*-protonation leading to the cyclohexanone 6 should be the major reaction. Indeed, when sterically crowded pyridines, 1,10-phenanthrolines, or carboxylic acids [e.g. 2,6-di-*tert*-butylpyridine (7e), 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline (9a), 2,9-bis(2',6'-dimethylphenyl)-1,10-phenanthroline<sup>9)</sup> (9b) or 2,6-bis(2',6'-dimethylphenyl)benzoic acid<sup>12)</sup> (8)] were applied in this system, again ketone 6 was formed. Thus, the methods<sup>8)</sup> for carrying out a Nef reaction in non-acidic media might be enlarged by buffer systems in which the proton donors are sterically hindered.

We wish to thank Prof. C. Rüchardt for his generous support of this work. The support of the *Deutsche Forschungsgemeinschaft* is gratefully acknowledged.

## Experimental

**Typical Procedure:** 19 mg (0.17 mmol) of potassium *tert*-butoxide (Dynamit Nobel), 23 mg (0.11 mmol) of 5c<sup>9)</sup>, and 51 mg (0.19 mmol) of 18-crown-6 (Fluka) were dissolved in 2 ml of dry ethanol. 40- $\mu$ l aliquots were taken and added to buffer solutions containing 0.22 mmol of the bases 1, 7, or 9 and 0.06 mmol of *p*-toluenesulfonic acid hydrate (recrystallized from  $\text{CHCl}_3$ ) in 1 ml of dry ethanol at room temp. When acids were employed they were applied non-buffered (0.22 M). After 15 h, 4 ml of diethyl ether and 0.2 ml of 2 N HCl<sup>13)</sup> were added; after ca. 3 min the ether phase was washed with 0.2 ml of water and dried with  $\text{MgSO}_4$ . The ratios of 6:*cis*-5c:*trans*-5c were determined by GLC (SE 30, 25-m capillary, 180°C) and are listed in Table 1. Table 2 lists the data for varying concentrations of 1c and *p*-toluenesulfonic acid.

## CAS Registry Numbers

1a·H<sup>+</sup>: 124177-55-5 / 1b·H<sup>+</sup>: 124177-56-6 / 1c·H<sup>+</sup>: 124177-57-7 / 1d·H<sup>+</sup>: 124177-58-8 / 1e·H<sup>+</sup>: 124177-59-9 / 5a·H<sup>+</sup>: 124177-62-4 / *cis*-5c: 21060-32-2 / *trans*-5c: 21060-33-3 / 6: 4894-75-1 / 7a·H<sup>+</sup>: 16969-45-2 / 7b·H<sup>+</sup>: 16969-46-3 / 7c·H<sup>+</sup>: 17033-11-3 / 7d·H<sup>+</sup>: 17523-60-3 / 7e·H<sup>+</sup>: 62907-61-3 / 8: 124177-60-2 / 9a: 53389-18-7 / 9b: 124177-61-3

- Concave Reagents, 3: U. Lüning, R. Baumstark, K. Peters, H. G. von Schnering, *Liebigs Ann. Chem.*, in the press.
- Presented during the 9th *Regio-Symposium*, Schausinsland/Freiburg (F.R.G.), Sept. 27–29, 1989.
- Concave Reagents, 1: U. Lüning, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 949.
- Concave Reagents, 2: U. Lüning, M. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 367.
- U. Lüning, M. Müller, in the press.
- Regio- and stereoselective protonations gained renewed interest recently, see e.g. S. Hüning, N. Klauzner, R. Schlund, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1322, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1281; H. E. Zimmermann, *Acc. Chem. Res.* **20** (1987) 263.
- D. Seebach, E. W. Colvin, F. Lehr, T. Weller, *Chimia* **33** (1979) 1.
- <sup>8a)</sup> W. E. Noland, *Chem. Rev.* **55** (1955) 137. — <sup>8b)</sup> E. Breuer in S. Patai, *The Chemistry of Functional Groups, Supplement F: The Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and Their Derivatives*, part 1, p. 538ff, Wiley, Chichester—New York—Brisbane—Toronto—Singapore 1982. — <sup>8c)</sup> H. Stetter in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie* (E. Müller Ed.), 4th ed., vol. VII/2a, p. 843 ff, Thieme, Stuttgart, 1973.
- Similar results were found in tautomerisation reactions of 5b: H. E. Zimmermann, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 6091.
- A pH dependence for the yield of the Nef reaction for 1-*tert*-butyl-4-nitrocyclohexane has been shown: S. J. Angyal, B. M. Luttrell, *Austr. J. Chem.* **23** (1970) 1485.
- It should be noted that *O*-protonation by the protonated concave pyridines 1·H<sup>⊕</sup> can not be excluded.
- U. Lüning, C. Wangnick, unpublished results.
- The product of the Nef reaction 6 was already formed before this workup with 2 N HCl; the acidic extraction was only performed to make the GLC product analysis easier.
- U. Lüning, M. Müller, unpublished results.

[322/89]

# Chemische Berichte

Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

Gegründet 1868

123. Jahrgang · Heft 1 · Januar 1990 · Seiten 1 – 224 und „Instructions for Authors“ A I – A XVII

Im Auftrag der Gesellschaft Deutscher Chemiker

**Herausgeber / Editors:**

W. Beck · H. A. Brune · H. Budzikiewicz · K. Hafner · H. Hopf ·  
K. Müllen · H. Nöth · J. Sauer · E. Winterfeldt

**Redaktion / Managing Editor:**

R. Temme  
mit U. Eberhardt  
und J. Strehlow  
Postfach 101161  
D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 602-255

**Verlag / Publisher:**

VCH Verlagsgesellschaft mbH  
Postfach 101161  
D-6940 Weinheim  
Federal Republic of Germany  
Telefon (06201) 602-0  
Telefax (06201) 602328  
Telex 465516 vchwh d

Die Chemischen Berichte erscheinen monatlich. Der Jahresbezugspreis beträgt DM 1120.—, Einzelheft DM 115.— zuzüglich Versandkosten. In diesen Preisen ist die Mehrwertsteuer enthalten. Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt 90, mitgeteilt. Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. Abbestellungen nur bis spätestens 3 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres. Die Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

**For the USA and Canada:** Chemische Berichte (ISSN 0009–2940) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telex 5101011104 VCHPUB; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US \$ 665.00 including postage and handling charges. Reduced rate for individual members of the American Chemical Society on request. — Printed in the Federal Republic of Germany.

**U.S. Postmaster:** Send address changes to Chemische Berichte, c/o VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

Alle Beiträge in dieser Zeitschrift beginnen auf einer rechten Seite und nicht im Anschluß an den vorangehenden Artikel. Es kann deshalb vorkommen, daß eine Seite teilweise oder ganz frei bleibt. Damit entsteht zwar ein etwas größerer Papierbedarf, aber die Publikationsvorbereitungen und die Herstellung der Sonderdrucke werden einfacher, so daß sich insgesamt keine zusätzlichen Kosten ergeben. Auch verlängern sich die Publikationsfristen nicht, da der Jahresumfang der Zeitschrift um die unbedruckt gebliebenen Seiten wächst.

All papers in this issue start on a new right-hand page, instead of immediately following the preceding article. Thus it may happen that part of an article's last page or even a whole (left-hand) page is blank. However, this does not result in higher costs or shorten the issue's contents. Rather, it allows faster publication, speeds up the production of reprints, and helps cutting cost increases.

