

$[(CH_3)_3P]_4Ni^{[5]}$ die nach Gl. (2) zu erwartenden Komplexe auch wirklich als Hauptprodukte gefunden werden.

Somit wird jetzt auch klar, warum bei der oxidativen Addition von Acylhalogeniden an phosphansubstituierte $Ni^{[0]}$ -Verbindungen stets Decarbonylierung eintritt^[6], während sich nur im Falle der $Ni^{[0]}$ -Komplexe mit den CO-ähnlichen Isocyanid-Liganden auch die Acyl-Stufe beobachten lässt^[7].

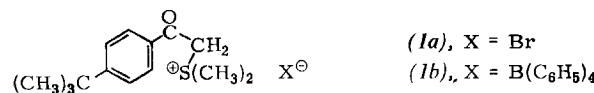
Eingegangen am 5. Januar 1973 [Z 799]

- [1] D. R. Fahey, Organometal. Chem. Rev. 7, 270 (1972).
- [2] H. F. Klein u. H. H. Karsch, Chem. Ber. 105, 2628 (1972).
- [3] G. W. Parshall u. J. J. Mrowca, Advan. Organometal. Chem. 7, 157 (1968); P. K. Maples u. C. S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6645 (1968); R. B. King u. M. S. Saran, Inorg. Chem. 10, 1861 (1971).
- [4] G. Booth u. J. Chatt, J. Chem. Soc. A 1966, 634.
- [5] H. F. Klein u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 82, 885 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 903 (1970).
- [6] J. Ashley-Smith, M. Green u. F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1969, 3019.
- [7] S. Otsuka, A. Nakamura u. T. Yoshida, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7196 (1969).

Das Tetraphenylborat-Ion als NMR-Verschiebungsreagens bei Sulfonium-Verbindungen^[1]

Von Günter Paulus Schiemenz und Hans Peter Hansen^[*]

Sulfonium-Salze wie (1a) und (1b) assoziieren in wenig polaren Solventien zu kurzlebigen Kontaktionenpaaren, in denen die Ladungszentren einander möglichst nahekommen.



Ist $B(C_6H_5)_4^-$ das Gegenion, so gelangen vor allem Protonen in α -Stellung zum Onium-Zentrum in eine Position über einem der Phenylringe des Anions; sie werden hinsichtlich ihrer NMR-Signale dadurch stark „beschirmt“^[2]. So ist das $S-CH_3$ -Signal von (1b) gegenüber dem des Bromids (1a) in CD_2Cl_2 um 1.8 ppm; das $S-CH_2-CO$ -Signal um 3.1 ppm zu höherem Feld verschoben (vgl. Tabelle 1). Im weniger polaren $CDCl_3$ sind die Effekte, besonders

Tabelle 1. 1H -NMR-Daten der Sulfonium-Salze (1).

Konz. [b]	δ in CD_2Cl_2 (ppm) [a]		
	$S-CH_3$	$S-CH_2-CO$	$C-CH_3$
(1a) [c]	0.068	3.355	6.270
(1b) [d]	0.071	1.595	3.190
(1a)/(1b)	0.069	2.240	4.325
ca. 1:1			1.340
Konz. [b]	δ in $CDCl_3$ (ppm) [a]		
	$S-CH_3$	$S-CH_2-CO$	$C-CH_3$
(1a) [c]	0.080	3.480	6.180
(1b) [d]	0.034	1.190	2.865
			1.315
			1.340

- [a] Gerät: Varian A-60; gegen $(CH_3)_4Si$ als interner Standard.
- [b] mol Salz/1000 g Solvens.
- [c] Aus p-tert.-Butyl-phenacylbromid und Dimethylsulfid in Benzol bei Raumtemperatur; $F_p = 120-121^\circ C$.
- [d] Fast quantitative Fällung aus äquimolaren wäßrigen Lösungen von (1a) und $Na[B(C_6H_5)_4]$; $F_p = 156^\circ C$.

[*] Prof. Dr. G. P. Schiemenz und Dipl.-Chem. H. P. Hansen
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40-60

für $S-CH_3$, noch drastischer (2.3 bzw. 3.3 ppm Hochfeld-Verschiebung). Die $(CH_3)_3C$ -Protonen befinden sich hingegen nicht mehr über einem der Phenylringe des Anions, sondern erreichen bei freier Rotation um die $C-C_{\text{arom.}}$ -Bindung den geringsten Abstand zu ihm etwa in der Ringebene. Entsprechend erfahren die Signale (wie bei p-tert.-Butylbenzyl-ammonium-Salzen^[1, 3]) eine geringe Tieffeld-Verschiebung; wiederum ist der Anioneneffekt in $CDCl_3$ größer als in CD_2Cl_2 (vgl. Tabelle 1).

(1a)/(1b)-Mischungen zeigen vollständige Ausmittelung. Die Signale können daher ohne Signalverbreiterung innerhalb der durch die reinen Salze gegebenen Grenzen durch die Wahl der relativen Konzentrationen an jede beliebige Stelle verschoben werden. $B(C_6H_5)_4^-$ ist also für Sulfonium-Kationen ein wirkungsvolles Kernresonanz-Verschiebungsreagens.

Eingegangen am 18. Dezember 1972 [Z 792]

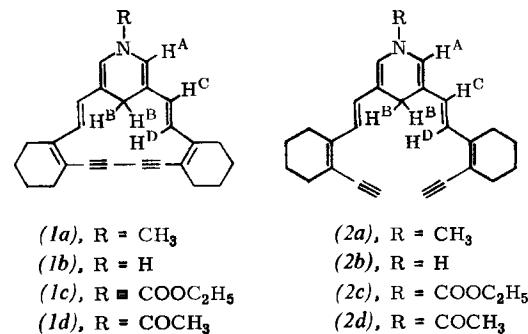
- [1] Ionen, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: G. P. Schiemenz, Tetrahedron 29, 741 (1973).
- [2] Zum Ausdruck vgl. P. Hamm u. W. von Philipsborn, Helv. Chim. Acta 54, 2363 (1971).
- [3] G. P. Schiemenz, Org. Magn. Resonance, im Druck; J. Mol. Struct., im Druck.

Synthese eines methylen-überbrückten Didehydroaza[21]annulens, eines diatropen Heteroannulens^{[1][**]}

Von Philip J. Beeby und Franz Sondheimer^[*]

Wir haben kürzlich die Synthesen der methylen-überbrückten Didehydroaza[17]annulene (1a) bis (1d) beschrieben^[2, 3]. Der 1H -NMR-spektroskopische Vergleich dieser 18- π -Elektronensysteme mit den Modellverbindungen (2a) bis (2d) ergab, daß die Aza[17]annulene einen diamagnetischen Ringstrom aufweisen, d.h. diatrop sind^[4].

Das zu ihrer Synthese dienende Verfahren schien auch zur Herstellung der vinylogen methylen-überbrückten Didehydroaza[19]- und -[21]annulene brauchbar. Diese Substanzen wurden gebraucht, um zu prüfen, ob die elektromagnetischen Eigenschaften bei den Heteroannulen mit 4n+2 und 4n π -Elektronen ebenso alternieren wie bei den carbocyclischen Annulenen^[4]. Die angestrebten Synthesen sind uns gelungen. Wir beschreiben hier das methylen-überbrückte Didehydroaza[21]annulen (7) und in der folgenden Mitteilung das entsprechende Aza[19]annulen.



[*] Dr. P. J. Beeby [**] und Prof. Dr. F. Sondheimer
Chemistry Department, University College
Gordon Street, London WC1H 0AJ (England)

[**] Gegenwärtige Anschrift: Syntex Research,
Palo Alto, California 94304 (USA).

[***] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council finanziell unterstützt.