

$[(CH_3)_3P]_4Ni^{[5]}$ 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 phosphorsubstituierte 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).

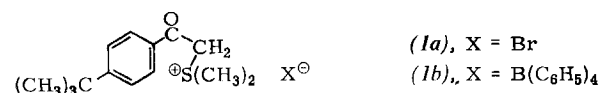
[6] J. Ashley-Smith, M. Green u. F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1969, 3019.

[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 „beschriftet“^[2].

So ist das S—CH₃-Signal von (1b) gegenüber dem des Bromids (1a) in CD₂Cl₂ um 1.8 ppm; das S—CH₂—CO-Signal um 3.1 ppm zu höherem Feld verschoben (vgl. Tabelle 1). Im weniger polaren CDCl₃ sind die Effekte, besonders

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

	Konz. [b]	δ in CD ₂ Cl ₂ (ppm) [a]		
		S—CH ₃	S—CH ₂ —CO	C—CH ₃
(1a) [c]	0.068	3.355	6.270	1.340
(1b) [d]	0.071	1.595	3.190	1.350
(1a)/(1b) ca. 1:1	0.069	2.240	4.325	1.350

	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	1.315
(1b) [d]	0.034	1.190	2.865	1.340

[a] Gerät: Varian A-60; gegen (CH₃)₄Si als interner Standard.

[b] mol Salz/1000 g Solvens.

[c] Aus *p*-tert.-Butyl-phenacylbromid und Dimethylsulfid in Benzol bei Raumtemperatur; Fp = 120–121 °C.

[d] Fast quantitative Fällung aus äquimolaren wäßrigen Lösungen von (1a) und Na[B(C₆H₅)₄]; Fp = 156 °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—CH₃, noch drastischer (2.3 bzw. 3.3 ppm Hochfeld-Verschiebung). Die (CH₃)₃C-Protonen befinden sich hingegen nicht mehr über einem der Phenylringe des Anions, sondern erreichen bei freier Rotation um die C—C_{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 CDCl₃ größer als in CD₂Cl₂ (vgl. Tabelle 1).

(1a)/(1b)-Mischungen zeigen vollständige Ausmittlung. 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(C₆H₅)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).

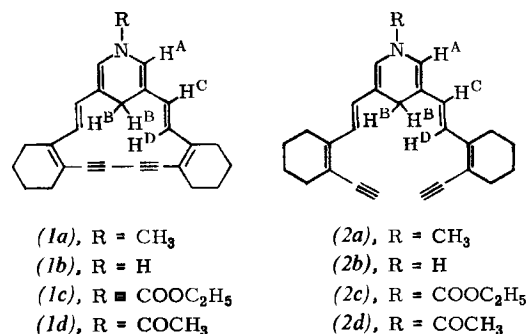
[3] G. P. Schiemenz, Org. Magn. Resonance, im Druck; J. Mol. Struct., im Druck.

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 vinylogenen methylen-überbrückten Didehydroaza[19]- und -[21]annulene brauchbar. Diese Substanzen wurden gebraucht, um zu prüfen, ob die elektromagnetischen Eigenschaften bei den Heteroannulenen 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.