

# Die charakteristischen Eigenschaften homoaromatischer Systeme

Von Leo A. Paquette<sup>[\*]</sup>

Verbindungen mit homoaromatischen Eigenschaften sind nach wie vor ein außerordentlich interessantes Gebiet der Chemie. Derzeit wird u. a. versucht, das Ausmaß der weitreichenden Delokalisierung von Elektronen experimentell zu bestimmen, die Wechselwirkungen in Molekülen mit zwei oder mehr isolierenden Atomen zu ermitteln und energetische sowie geometrische Eigenschaften der homoaromatischen Systeme theoretisch abzuschätzen. In diesem Aufsatz werden in erster Linie neuere spektroskopische und strukturelle Befunde kritisch besprochen; daneben werden die Reaktionen analysiert, die den Zugang zu homoaromatischen Ionen ermöglichen. Ausführlich diskutiert werden mono-, bis- und trishomoaromatische Systeme, und zwar getrennt nach kationischen, anionischen und neutralen Spezies. Zuvor wird kurz die Orbitalüberlappung in diesen Verbindungen dargestellt.

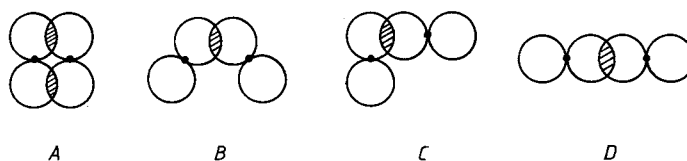
## 1. Einleitung

Der Begriff der Homoaromatizität wurde vor nahezu 20 Jahren von *Saul Winstein* konzipiert, um dem ungewöhnlichen solvolytischen Verhalten des Bicyclo[3.1.0]hex-3-yl-Kations Rechnung zu tragen<sup>[1]</sup>. Diese Hypothese hat in der Folgezeit viele Chemiker inspiriert und hatte den nicht zu leugnenden Effekt, viele experimentelle und theoretische Anstrengungen in diese Richtung zu lenken<sup>[2]</sup>. Die anhaltenden Fortschritte sind vor allem auf die außerordentliche strukturelle Vielfalt der Moleküle zurückzuführen, auf die die Theorie im Prinzip angewendet werden kann. Diese Entwicklungen waren von eingehenden Diskussionen begleitet, die zum Teil durch die zunehmende Verfeinerung des theoretischen Verständnisses hervorgerufen wurden. Allerdings hat der wechselnde Erfolg bei der Beobachtung der homoaromatischen Delokalisierung in Ionen und Molekülen, deren Struktur eigens für diesen Zweck entworfen worden war, auch zu einiger Konsternation geführt. Im Mittelpunkt des Interesses steht heute die recht qualitative Frage, bis zu welchem Ausmaß konjugierte cyclische  $(4n+2)$ -Polyene unter Aufrechterhaltung des diamagnetischen Ringstroms durch gesättigte Atome ( $sp^3$ -Zentren) unterbrochen werden können.

## 2. Orbitalüberlappung in homoaromatischen Systemen

In diesem Aufsatz wird die sattsam bekannte Kombination parallel orientierter p-Atomorbitale als  $(pp)\pi$ -Überlappung bezeichnet. Sie ist charakteristisch für aromatische Systeme (siehe *A*), besitzt eine Knotenebene in Richtung der Kernverbindungsachse, einen definierten Drehimpuls um diese Achse und führt zu zweifacher Entartung. Wird nun ein cyclisches  $(4n+2)\pi$ -Elektronensystem durch ein  $sp^3$ -Zentrum unterbrochen, kann die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen nur noch dann aufrechterhalten werden, wenn sich die beiden flankierenden p-Atomorbitale hinreichend überlappen (siehe *B*). Aus geometrischen Gründen ist die Überlappung hier auf jeweils den einen Lappen der p-Orbitale beschränkt, der sich „unter“ dem aus der Ebene der  $\pi$ -Zentren herausragenden eingeschobenen Atom befindet. Die Wechselwirkung der p-Orbitale

in *B* hängt sowohl vom Abstand als auch von der räumlichen Orientierung der beiden Zentren ab. Der Gesamtbetrag der homoaromatischen Elektronendelokalisierung ist direkt proportional dem entsprechenden Überlappungsintegral und dem Anteil, den diese Orbitale zum Grundzustand der Wellenfunktion leisten. Diese Aspekte sollen in den folgenden Abschnitten an spezifischen Beispielen näher erläutert werden.



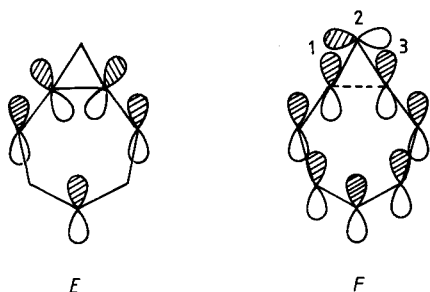
Zunehmender  $\sigma$ -Anteil  $\rightarrow$

Die Wechselwirkung in *B* nimmt eine Mittelstellung zwischen  $(pp)\pi$ - und  $(pp)\sigma$ -Überlappung ein. Wird der Winkel zwischen beiden Orbitalen weiter vergrößert, erreicht man die in *C* und *D* dargestellten Orientierungen. Charakteristisch ist die kontinuierliche Abnahme der  $\pi$ -Wechselwirkung und die entsprechende Zunahme des  $\sigma$ -Anteils an der Bindungsenergie (dabei wird vorausgesetzt, daß die Atomkerne fixiert bleiben). Die Eigenschaften senkrecht orientierter p-Orbitale (siehe *C*) wurden bisher nur an wenigen Beispielen untersucht<sup>[3-5]</sup>. Im Extremfall führt die Kombination paralleler, colinearer p-Orbitale zum System *D* mit zylindrischer Symmetrie um die Kernverbindungsachse. Hier ist die zweifache Entartung aufgehoben, und der Drehimpuls ist nicht mehr scharf definiert. Da die Wechselwirkung der p-Orbitale keinen  $\pi$ -Anteil mehr aufweist, sollte sich hier das reine  $(pp)\sigma$ -Verhalten untersuchen lassen. Leider kennt man bis jetzt keine Verbindungen mit diesen strukturellen Besonderheiten (eine Ausnahme ist möglicherweise Diazabicyclo[2.2.2]octan<sup>[6,7]</sup>), obwohl postuliert wird, daß im Übergangszustand bei vielen Reaktionen (z. B. Diels-Alder-Reaktion) die  $\pi$ -Orbitale der Reaktanden  $\sigma$ -artig in Wechselwirkung treten. Die Systeme *C* und *D* fallen nicht streng unter das Konzept der Homoaromatizität und sind nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

Die Theoretiker haben sich sehr bemüht, die energetischen Bedingungen der homoaromatischen Wechselwirkung aufzuklären. *Hehre*<sup>[8]</sup> und *Haddon*<sup>[9]</sup> diskutieren ein Bindungsmodell, bei dem die eingeschobene Methylengruppierung nicht

[\*] Prof. Dr. L. A. Paquette  
Department of Chemistry, The Ohio State University  
Columbus, Ohio 43210 (USA)

als isolierte Gruppe, sondern als Teil eines Cyclopropan-Ringes betrachtet wird, der mit einem planaren System verbunden ist. Innerhalb dieses Modells wird zum Beispiel die Stabilisierung des Monohomotropylium-Kations durch die bindende Wechselwirkung des HOMOs vom Cyclopropan (= Walsh-Orbital) mit dem LUMO des Pentadienylen-Systems erklärt (siehe E). Diese Interpretation ist jedoch nur dann gerechtfertigt, wenn der Cyclopropan-Ring „geschlossen“ ist; der dafür relevante CC-Abstand wurde niemals spezifiziert. Als Alternativen

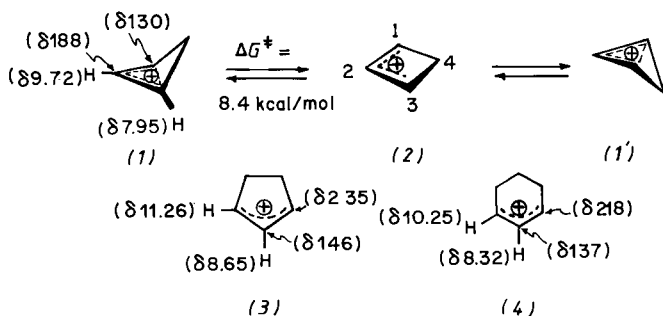


tive wurde eine zeitlang die Möbius-Darstellung F diskutiert, bei der die Elektronen an C-2 zur Rückbindung mit der Pentadienyl-Einheit herangezogen werden, um den Abstand C-1—C-3 zu verlängern. Auch diese Vorstellungen sind inzwischen revidiert worden<sup>[10]</sup>. Aus dem Laboratorium von Jorgensen stammen EHT-, MINDO/3- und störungstheoretische Rechnungen, die an einigen ausgewählten Verbindungen mehr oder weniger quantitative Aussagen über homoaromatische Eigenschaften ermöglichen<sup>[11]</sup>.

### 3. Monohomoaromatische Systeme

#### 3.1. Kationen

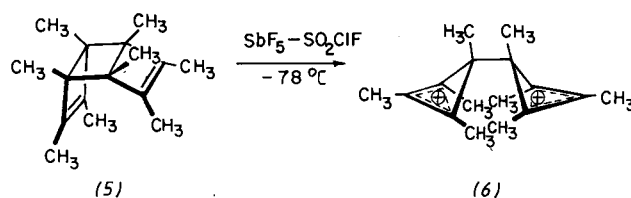
Das Monohomocyclopropenium-Kation ist das einfachste potentiell homoaromatische System. Bis jetzt konnte die Überlappung der Zentren 1 und 3 wie in (1) nur durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten gestützt werden<sup>[12,13]</sup>. Insbesondere



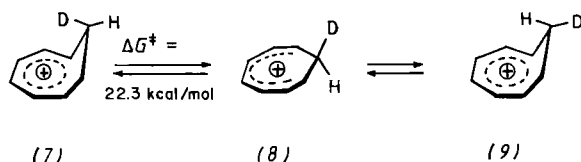
wurde die kräftige Verschiebung der Signale von C-1 und C-3 sowie von H-1 und H-3 nach niedrigen Feldstärken als Indiz einer homokonjugativen Wechselwirkung interpretiert, die C-2 durch Ladungstransfer positiviert. [Als Bezugssystem für die Lage der Signale dienen dabei die Kationen (3) und (4), bei denen die Signale in der umgekehrten Richtung verschoben sind.] Außerdem zeigen die Methylenprotonen noch temperaturabhängige NMR-Signale, die auf eine nichtplanare Konformation hinweisen. Die geringe Differenz  $\Delta\delta$  der beiden Resonanzfrequenzen deutet allerdings auf eine nur geringe

Abweichung von der Planarität hin<sup>[13]</sup>. Diese Folgerung wird durch die experimentell ermittelte Aktivierungsenergie für die Ringdeformation (8.4 kcal/mol) gestützt; der Betrag ist mit theoretischen Berechnungen gut vergleichbar<sup>[11]</sup>. Gerade wegen dieser überzeugenden experimentellen Hinweise auf die Delokalisierung der Elektronen ist es bedauerlich, daß bis jetzt noch keine röntgenographischen Strukturdaten vorliegen, die mit dem berechneten C-1—C-3-Abstand (1.739 Å) und dem Winkel C-2—C-1—C-4 (148.3°) korreliert werden könnten<sup>[11]</sup>.

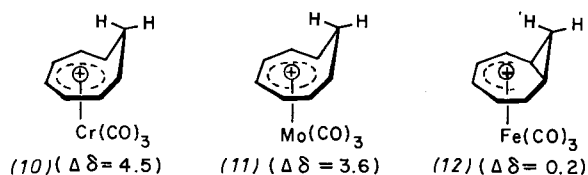
Die außerordentlich große Bildungstendenz solcher Kationen wird durch die oxidative Ringöffnung (Zwei-Elektronen-Transfer) von Verbindung (5) demonstriert, die in SbF<sub>5</sub>-SO<sub>2</sub>ClF in das Dikation (6) übergeht<sup>[14]</sup>.



Die systematische Untersuchung der Chemie der Homotropylium-Ionen begann mit Pettits Beobachtung, daß Cyclooctatetraen mit konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder SbCl<sub>5</sub>/HCl in Nitromethan ein Kation bildet, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum überrascht<sup>[15]</sup>. Anschließend Arbeiten im Laboratorium von Winstein haben gezeigt, daß die experimentellen Befunde am besten mit der Bildung eines cyclischen, delokalisierten  $\pi$ -Systems mit sechs Elektronen erklärt werden können. Der vorhandene Ringstrom schirmt das *endo*-Proton ab, während das Signal des *exo*-Protons nach niedriger Feldstärke verschoben ist ( $\Delta\delta = 5.8$  ppm)<sup>[16]</sup>. Durch Verwendung von D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unterhalb -15°C gelang der Nachweis, daß D<sup>+</sup> bevorzugt (80 %) aus einer Position oberhalb der Cyclooctatetraen-Wanne angreift und das Kation (7) bildet. Beim Erwärmen stellt sich, vermut-

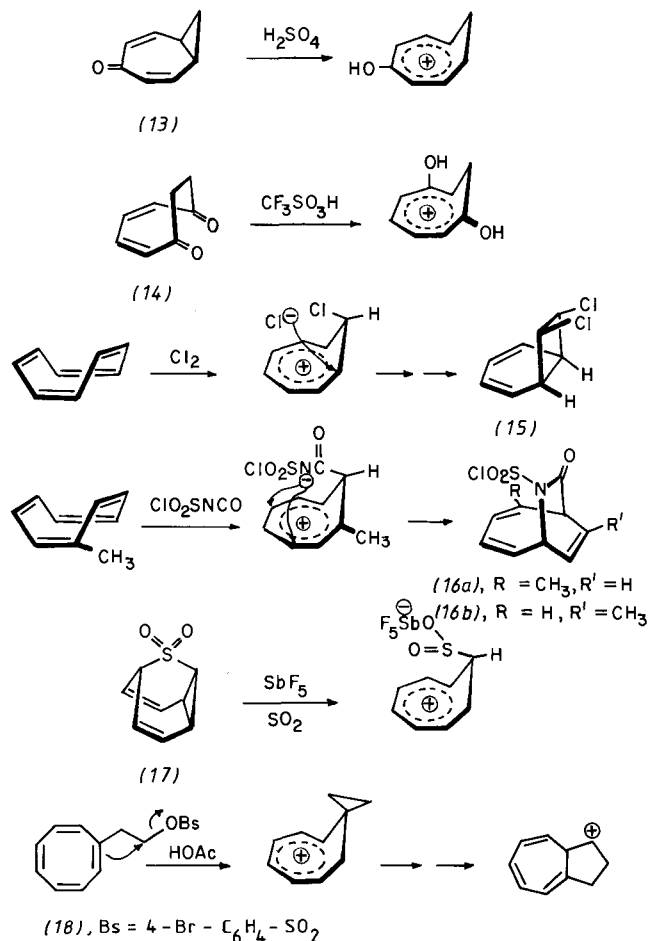


lich über das planare Kation (8), das *endo/exo*-Gleichgewicht ein. Die experimentell ermittelte Freie Enthalpie der Aktivierung  $\Delta G^\ddagger$  beträgt 22.3 kcal/mol<sup>[17]</sup>. Weitere Hinweise auf das Vorhandensein eines Ringstroms in (7) geben <sup>13</sup>C-NMR-Daten<sup>[18]</sup> und der Befund, daß die  $\Delta\delta$ -Werte der *hexahapto*-Carbonylmetall-Verbindungen (10) und (11) von ähnlicher Größe sind, während der  $\Delta\delta$ -Wert der  $\eta^4$ -Verbindung (12) viel kleiner ist<sup>[16,19]</sup>.



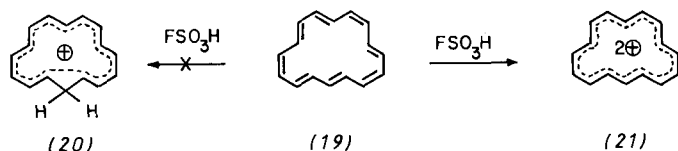
Die Entstehung von Homotropylium-Kationen ist ein allgemeines Phänomen. Sie bilden sich a) durch simple Protonie-

rung geeigneter Aczeptormoleküle wie (13)<sup>[20]</sup> und (14)<sup>[21]</sup>, b) durch Umsetzung von Cyclooctatetraen oder seinen Derivaten mit bifunktionellen (z. B. Cl<sub>2</sub>)<sup>[22]</sup> oder monofunktionellen (z. B. ClSO<sub>2</sub>NCO)<sup>[23]</sup> Elektrophilen, c) durch elektrophilen Angriff auf eine cyclische Vorstufe wie (17)<sup>[24]</sup>, und d) durch Solvolyse geeigneter Substratmoleküle wie (18)<sup>[25]</sup>. Es ist daher eine besondere Ironie, daß nicht von einem einzigen der vielen bekannten Derivate eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt worden ist. Deshalb müssen wichtige topologische Fragen – Abstand zwischen C-1 und C-7, Diederwinkel, Bindungslängen etc. – immer noch unbeantwortet bleiben. Solange



exakte Strukturinformationen ausstehen, muß sich der interessierte Chemiker auf theoretische Berechnungen der  $\pi$ -Elektronenverteilung und der Wechselwirkungsenergie der homoaromatischen Zentren verlassen<sup>[8-11]</sup>.

Bei der kontinuierlichen Vergrößerung von homoaromatischen Ringsystemen ist zu erwarten, daß die Resonanzstabilisierung gleichmäßig bis zu einem Punkt abnimmt, an dem sich der Energiegewinn durch die Elektronendelokalisierung und der Energieverlust durch die vom eingeschobenen Atom induzierte Ringspannung gerade kompensieren<sup>[9]</sup>. Deshalb sollte die obere Grenze für homoaromatische monocyclische Ringe recht früh erreicht sein. Oth, Schröder et al. fanden in der bis jetzt einzigen Experimentalarbeit zu diesem Problem,

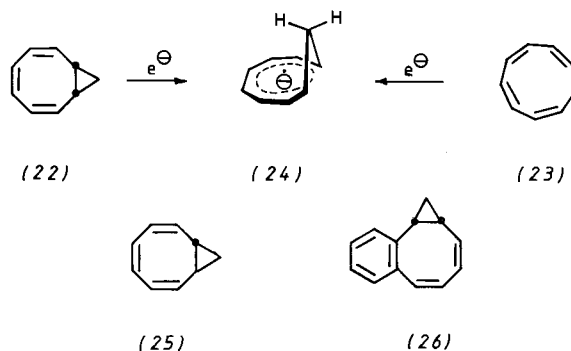


daß das Auflösen von [16]Annulen (19) in FSO<sub>3</sub>H nicht unter konventioneller Protonierung zum erwarteten Monocation (20) führt, sondern unter Oxidation zum Dication (21)<sup>[26]</sup>.

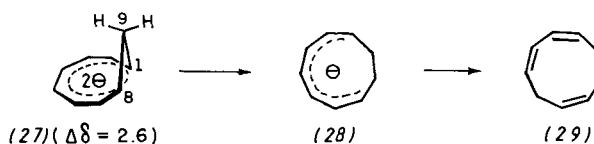
### 3.2. Anionen

Da bis jetzt noch keine anionischen Systeme vom Typ des Homocyclopentadienid-Anions bekannt sind<sup>[27]</sup>, läßt sich noch nicht abschätzen, ob und in welchem Ausmaß in solchen 6 $\pi$ -6C-Systemen eine Delokalisierung möglich ist.

Bei der Reduktion von *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonatrien (22)<sup>[28, 29]</sup> oder *cis*-Cyclononatrien (23)<sup>[4, 28]</sup> entsteht das Radikalanion (24), dessen homoaromatischer Charakter aus

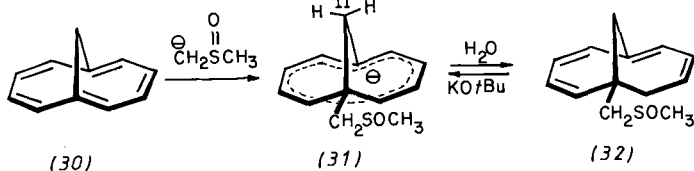


ESR-Daten und dem gegensätzlichen Verhalten des *trans*-anelierten Bicyclus (25) abgeleitet wurde. Bei (25) kann ohne Durchlaufen eines hochgespannten Übergangszustandes keine symmetrie-erlaubte disrotatorische Ringöffnung des Cyclopropan-Ringes erfolgen. Elektrochemische Untersuchungen<sup>[30]</sup> an (22), (25), (26) und strukturell verwandten Verbindungen in Tetrahydrofuran oder Acetonitril haben deutlich das unterschiedliche Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe einerseits und der cyclischen 4n  $\pi$ -Polyolefine andererseits gezeigt. So bilden Cyclooctatetraen<sup>[31]</sup> und [16]Annulen<sup>[32]</sup> resonanzstabilisierte Reduktionsprodukte, während sich (22) und (25) nur schwer reduzieren lassen; ihre Halbstufenpotentiale erscheinen in einem Bereich, der für Triene mittlerer Ringgröße charakteristisch ist. Darüber hinaus befolgt keiner der Elektronentransfer-Prozesse die Nernstsche Gleichung, und mit den Methoden der cyclischen Voltammetrie gelang es noch nicht, reoxidierbare Reduktionsprodukte zu entdecken. Zumindest bei dieser Stoffklasse scheinen elektrochemische Methoden zur Charakterisierung homoaromatischer Eigenschaften nur wenig geeignet zu sein.



In einer frühen Arbeit berichtet Winstein über die Weiterreduktion des Radikalanions (24) zum Monohomocyclooctatetraen-Dianion (27)<sup>[28]</sup>. Nach neueren Befunden müssen die ursprünglichen spektroskopischen Daten sowie die dem Dianion (27) zugeschriebene Reaktivität jedoch angezweifelt werden. Die Arbeiten von Bates<sup>[33]</sup> und Paquette<sup>[34]</sup> belegen überzeugend auf spektroskopischer Basis, daß (27) die abgebildete Konformation hat; die ursprünglichen Doppelbindungen sind

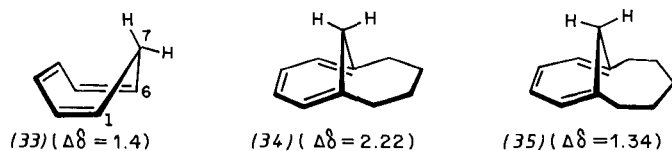
durch den Einbau des Brückenatoms leicht verdrillt und halten somit die maximale  $\pi$ -Überlappung aufrecht. Diese Dianionen sind wesentlich stärker basisch als Cyclooctatetraen-Dianionen. In Ammoniak wird (27) rasch an C-1 oder C-8 unter Bildung des Cyclononatrienid-Anions (28) protoniert<sup>[34]</sup>. Mit stärker elektrophilen Reagentien gelingt die Synthese von 1,3,6-Cyclononatrien-Derivaten [vgl. (29)]<sup>[34,35]</sup>.



Das einzige Beispiel eines potentiellen Monohomocyclononatrienid-Anions (31) entdeckte Böll<sup>[36]</sup> beim Studium der nucleophilen Addition des DMSO-Anions an 1,6-Methano[10]annulene (30). Wie so oft wurde das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [(31): AB-System der C-11-Protonen zentriert bei  $\delta = 0.24$ ] als einziger Beweis für die Bildung eines (über den Zehnring) delokalisierten  $\pi$ -Systems benutzt.

### 3.3. Neutrale Systeme

Man fragt sich seit langem, ob Cycloheptatrien und seine Derivate als neutrale homoaromatische Systeme angesehen werden dürfen<sup>[37]</sup>. Aus Elektronenbeugungsuntersuchungen<sup>[38]</sup> läßt sich die bootartige Struktur (33) ableiten, bei der die Methylengruppe und das gegenüberstehende Strukturelement  $-\text{CH}=\text{CH}-$  aus der Basisfläche (C-1, C-2, C-5, C-6) herausgehoben sind. In (33) sind die p-Atomorbitale von C-1 und C-6 wie die p-Orbitale in *B* angeordnet. Da die Bindungslängen und die Anordnung dieser beiden p-Orbitale relativ zueinander bekannt sind, kann man durch Vektoranalyse mit Slater-Orbitalen das Ausmaß der Überlappung (Überlappungsintegral *S*) berechnen<sup>[39]</sup>. Diese Berechnungen, die durch die  $C_s$ -Symmetrie von (33) erleichtert werden, erfordern offensichtlich, daß die beiden  $p_z$ -Orbitale die gleiche Phase haben (d. h. eine positive Wechselwirkung ausüben) und daß das betreffende Atomorbital einen beträchtlichen Beitrag zur Wellenfunktion des Grundzustandes leistet. Die starke Lokalisierung der  $\pi$ -

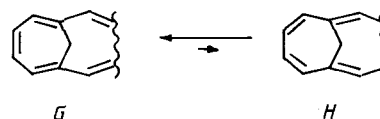


Bindungen in (33) stützt die Vorstellung der vollständigen Besetzung, während aus dem Photoelektronenspektrum<sup>[40]</sup> auf die korrekte Symmetrie der relevanten Orbitale geschlossen werden kann. Aus dem nicht sehr großen Betrag des Überlappungsintegrals ( $S = 0.042$ ) geht hervor, daß eine gewisse Überlappung an der Peripherie der nach innen gekippten  $p_z$ -Orbitale stattfindet und daß vermutlich eine begrenzte homoaromatische Wechselwirkung vorliegt. Das ist verständlich bei einer Aktivierungsenergie von 6 kcal/mol für die Ringinversion, bei der die Konjugation zwischen C-1 und C-6 zeitweilig unterbrochen wird<sup>[41,42]</sup>.

Daß Cycloheptatrien (33) (zumindest im magnetischen Feld) einen induzierten diamagnetischen Ringstrom aufrecht-

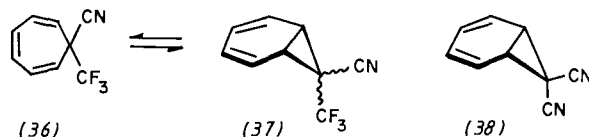
erhalten kann, wird durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[41-43]</sup> und magnetische Daten<sup>[44]</sup> belegt. So erreicht die Exaltation der diamagnetischen Suszeptibilität, die Hinweise auf den Ringstrom gibt, bei (33) (8.1) 59 % des Wertes für Benzol (13.7). Nach Childs und Pikulik<sup>[45]</sup> ist es durchaus zulässig, das Trien (33) als Homobenzol zu klassifizieren, denn die Differenzen dieser Exaltationen von Benzol (13.7) und dem Tropylium-Kation (17.0) einerseits sowie von 7-*tert*-Butylcycloheptatrien (14.8) und dem Monohomotropylium-Kation (21) andererseits sind vergleichbar.

In überbrückten Cycloheptatrien-Derivaten wie (34) und (35)<sup>[46]</sup> liegt das *syn*-Proton der Methylenebrücke über der Elektronenwolke des  $\pi$ -Systems und wird deshalb abgeschirmt, während das *anti*-Proton entschirmt wird. Die Verschiedenheit der  $\Delta\delta$ -Werte von (34) und (35) kann auf die unterschiedliche Beeinflussung des C-1—C-6-Abstandes sowie der Torsion durch die Tetra- bzw. Pentamethylen-Kette erklärt werden. Von Interesse sind in diesem Zusammenhang experimentelle Befunde, nach denen die Cycloheptatrien-Teilstruktur *G* thermodynamisch stabiler ist als die 1,6-Dimethylen-Teilstruktur



*H*. Dieser Unterschied wurde an einer Reihe recht verschiedener anellierter Systeme verifiziert<sup>[47-51]</sup>. Obwohl nicht auszuschließen ist, daß auch Ringspannungseffekte strukturbestimmend wirken, ist der dominierende Beitrag sicherlich elektronischer Natur.

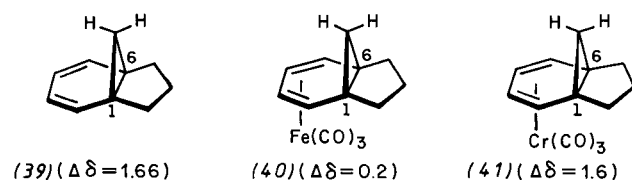
Experimentell konnte die Existenz eines Gleichgewichts von (33) mit äußerst geringen Mengen Norcaradien bisher noch nicht gesichert werden<sup>[52]</sup>. Indirekte Hinweise für dieses Gleichgewicht ergeben sich dagegen aus mehreren chemischen Reaktionen von (33)<sup>[37]</sup>. Die Lage des Gleichgewichts hängt sehr stark von den Substituenten an C-7 ab. Zum Beispiel konnten die reinen Komponenten (36) und (37) isoliert werden (damit ist auch ausgeschlossen, daß es sich um Resonanzstrukturen eines Homobenzols handelt). Das 7,7-Dicyano-Derivat bevorzugt die Struktur (38)<sup>[53]</sup>. Hoffmann<sup>[54]</sup> und Günther<sup>[55]</sup> waren die ersten, die diesem Problem auf theoretischer Basis nachgegangen sind. Sie analysieren die unterschiedliche Wechselwirkung der Orbitale der elektronenziehenden Substituenten an C-7 mit den Walsh-Orbitalen des Cyclopropan-Ringes in (37) und (38). Seit einiger Zeit kennt man eine



direkte Korrelation zwischen der Stereochemie (*syn* oder *anti*), dem elektronischen Charakter des Substituenten an C-7 und der Lage des Gleichgewichts in monosubstituierten Derivaten<sup>[56]</sup>. Experimentell ist sicher noch viel Arbeit zu leisten, bis alle Faktoren befriedigend interpretiert werden können.

Das homoaromatische Verhalten von (33) ist sehr sorgfältig von einem „norcaradien-ähnlichen Charakter“ zu unterscheiden. Die Homokonjugation erfolgt im Trien über  $\pi\pi$ -Orbitale (eventuell unter Beteiligung von s-Niveaus), deren Parallel-

orientierung wie in *A* geometrisch unmöglich ist und deren Überlappung deshalb auf jeweils einen Orbitallappen beschränkt ist (siehe *B*). In den Valenztautomeren vom Norcaradien-Typ haben die Brückenkopf-Atome C-1 und C-6 eine vollständige Umhybridisierung erfahren. Die zentrale CC-Bindung weist anscheinend sowohl  $\sigma$ -Charakter auf wie in einem Dreiring gerade möglich ist; auch die relative Orientierung der Gerüstatome hat sich beträchtlich geändert. Das alles bedeutet jedoch noch nicht, daß Norcaradien-Derivate als solche keinen diamagnetischen Ringstrom aufrechterhalten können. Zum Beispiel zeigt Verbindung (39)<sup>[46–57]</sup> eine starke Aufspaltung der Signale der Cyclopropyl-Protonen, während die Signale der Vinyl-Protonen ungefähr 0.45 ppm von ihrer erwarteten Position nach niedriger Feldstärke verschoben sind<sup>[58]</sup>. Da sowohl sterische Effekte als auch anisotrope Beiträge des Diensystems allein keinen so hohen Gesamtwert von  $\Delta\delta$  hervorrufen können<sup>[58]</sup>, wurden diese Hinweise als Anzeichen für homobenzoides Verhalten gewertet. Strukturdaten sind allerdings nicht verfügbar. Im Tricarbonylisen-Komplex (40)<sup>[59]</sup> (C-1—C-6 = 1.52 Å) mit seinem völlig lokalisierten Diensystem unterscheiden sich die Resonanzfrequenzen



der beiden Methylenprotonen an C-11 nur minimal. Von der elektronischen Struktur her läßt sich die unkomplexierte Verbindung (39) am ehesten mit dem  $\eta^6$ -Chrom-Komplex (41)<sup>[59]</sup> (C-1—C-6 = 1.65 Å)<sup>[60]</sup> vergleichen. Berücksichtigt man diese Befunde und die Unzulänglichkeiten der Nomenklatur, so scheint es am passendsten, die Verbindungen (33) und (39) sowie ihre Homologe als  $\pi$ - bzw.  $\sigma$ -homoaromatische Systeme zu klassifizieren.

Bis jetzt ist noch nicht eindeutig geklärt, in welchem Ausmaß  $\pi$ -homoaromatische Effekte im 1,6-Methano[10]annulen (30) die  $10\pi$ -Delokalisierung modifizieren und welche tiefgreifenden elektronischen Veränderungen deshalb zu erwarten sind. Nach theoretischen Berechnungen<sup>[9,61]</sup> ist die Überlappung der Zentren C-1 und C-6 nicht zu vernachlässigen, was zusätzlich durch Photoelektronen-<sup>[62]</sup>, UV-<sup>[63]</sup> und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>[64]</sup> abgesichert wird. Von mehreren Derivaten ist die Struktur röntgenographisch bestimmt worden; der Abstand C-1—C-6 schwankt wie bei Cycloheptatrien je nach den Substituenten beträchtlich (von 1.780 bis 2.257 Å)<sup>[65–67]</sup>. Das 11,11-Dimethyl-Derivat ist ein „Bisnorcaradien“<sup>[65]</sup>.

## 4. Bishomoaromatische Systeme

### 4.1. Kationen

Es ist leicht einzusehen, daß Stabilisierungseffekte in homoaromatischen Verbindungen abnehmen, wenn zusätzliche Methylengruppen das  $\pi$ -Gerüst unterbrechen. Deshalb sind neutrale Moleküle nicht im gleichen Maß potentiell bishomoaromatische Systeme wie ionische Spezies mit einer ausgeprägten Tendenz zur Ladungsdelokalisierung. Ein typisches Beispiel ist das Norbornenyl-Kation (42)<sup>[68]</sup>, das heute als symmetrisches  $\pi$ -Bishomocyclopropenium-Kation interpretiert wird



und nicht als klassisches Ion mit mehreren Resonanzstrukturen<sup>[76]</sup>. Der Nachweis gelang durch kinetische Messungen<sup>[69]</sup>, NMR-Studien<sup>[70]</sup> sowie Untersuchungen der Elektronenaffinität von (42) und seinen Derivaten als Funktion von Substituenteneinflüssen<sup>[71,72]</sup>. Die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen hängt wie erwartet empfindlich von strukturellen Faktoren ab. So zeigt 4-Bromcyclopenten bei der Solvolyse keine anchimere Beschleunigung<sup>[77]</sup>, während die Solvolyskonstanten der oligomethylen-überbrückten Homologen (43) deutlich die geometrischen Veränderungen an der C<sub>1</sub>-Brücke widerspiegeln (Tabelle 1).

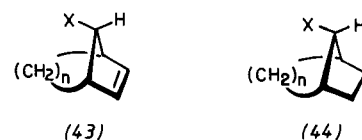
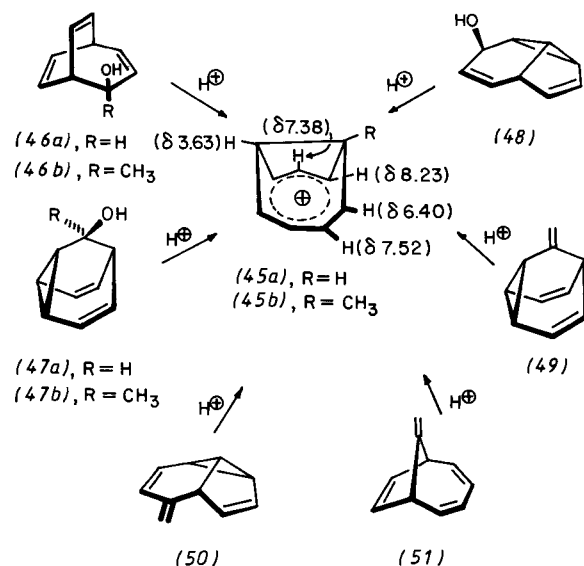


Tabelle 1. Solvolyskonstanten ( $k_{\text{rel}}$ ) der Verbindungen vom Typ (43) und (44).

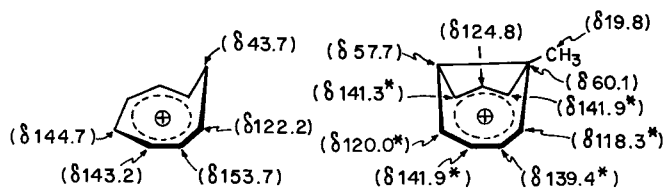
	n	(43)	$k_{\text{rel}}$ (44)	Lit.
a	1	$10^{14.7}$	$10^5$	[73]
b	2	$10^{11}$	1	[2]
c	3	$10^{8.3}$	$10^3$	[74]
d	4	$10^{4.5}$	$10^{3.5}$	[75]

Das unüberbrückte 1,4-Bishomotropylium-Kation konnte bisher noch nicht dargestellt werden. Das überbrückte System (45a) ist jedoch in supersaurem Medium ausgehend von Alkoholen wie (46a), (47a) und (48) präparativ faßbar<sup>[78–80]</sup>. Das Monomethyl-Derivat (45b) ist entsprechend aus den Methylverbindungen (46b) und (47b) zugänglich<sup>[80]</sup>. Auch die Protonierung der Synthesestufen (49) bis (51) führt zu (45b)<sup>[81]</sup>. [Die eingezeichneten NMR-Daten gelten für (45a).]



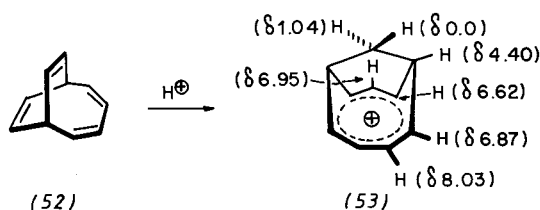
Bei anderen elektrophilen Additionen an die Methylenverbindungen (49) bis (51) sollen höhere Derivate von (45)

beteiligt sein<sup>[82]</sup>. Unter tieftemperaturspektroskopischen Bedingungen konnten für (45a) (die Verbindung ist instabil und zersetzt sich oberhalb  $-90^{\circ}\text{C}$ ) und (45b) Hinweise auf homoaromatische Eigenschaften erhalten werden. Beim Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Homotropylium-Kations und des Kations (45b) erkennt man die geringere Ladungsdelokalisierung im überbrückten System (45b), bei dem die

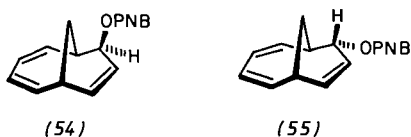


Entscheidung der Basis-Kohlenstoffatome doch stärker nivelliert ist. Überraschenderweise lassen solvolytische Untersuchungen keine Beschleunigung durch intermediäre Bildung von (45) erkennen, obwohl die Entstehung des 1,4-Bishomotropylium-Ions im Anschluß an den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nicht ausgeschlossen werden kann<sup>[79, 80, 83]</sup>.

Ein weiteres überbrücktes 1,4-Bishomotropylium-Kation (53), das zwei Methylen-Wasserstoffatome über dem homoaromatischen Ringsystem enthält, bildet sich leicht durch Solvolyse von Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (52) in einem supersauren Medium unterhalb  $-100^{\circ}\text{C}$ <sup>[80, 84, 85]</sup>. Die zu-

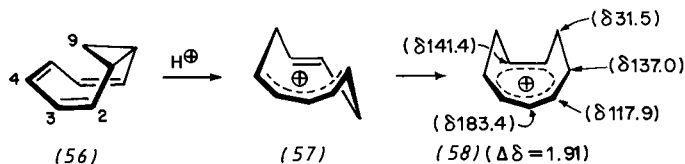


geordnete Struktur mit delokalisiertem  $\pi$ -System ist sowohl mit den gemessenen Kopplungskonstanten als auch mit der Abschirmung der Methylenprotonen von ca. 1 ppm völlig im Einklang. Eine Reihe elektrophiler Additionen an (53) und seine Derivate entspricht den mechanistischen Erwartungen: Der elektrophile Angriff erfolgt an C-2 unter Beteiligung der  $\pi$ -Elektronen einer Ethenobrücke<sup>[86-88]</sup>. (53) zeigt einen stärkeren diamagnetischen Ringstrom und infolgedessen auch eine ausgeprägtere Delokalisierung des  $\pi$ -Systems als (45). Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten ( $10^{4.5}$ ) bei der Solvolyse von (54) und (55) deutet auf eine anchimere Beschleunigung bei Vorstufen von (53) hin<sup>[80]</sup>.



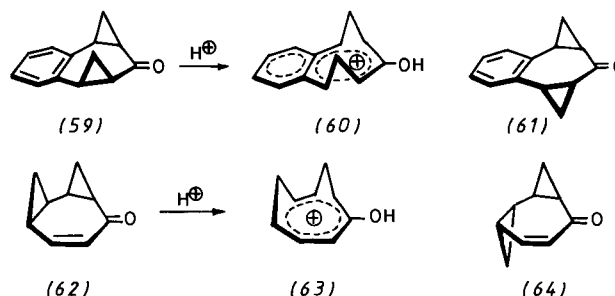
Bei Versuchen, noch andere überbrückte 1,4-Bishomotropylium-Ionen aus vielerlei Ausgangsverbindungen darzustellen, ergaben sich unerwartete und interessante Ergebnisse<sup>[89, 90]</sup>.

Die Protonierung des *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonatriens in der thermodynamisch weniger stabilen Konfiguration (56) erfolgt wahrscheinlich an C-3 unter Bildung des *trans*-konfigurierten Kations (57), das selbst nicht beobachtet werden kann<sup>[18, 91]</sup>, denn die Inversion einer Methylenbrücke führt schnell zum



unüberbrückten 1,3-Bishomotropylium-Kation (58). Auch in (58) ist der Ringstrom deutlich schwächer als beim entsprechenden Monohomotropylium-Derivat. Der elektrophile Angriff eines Protons auf (56) findet stereoselektiv aus einer *exo*-Position statt. Der Nachweis gelang durch Umsetzung des *syn*- und des *anti*-9-Methylderivats. Die *syn*-Verbindung kann aus sterischen Gründen nicht die gewinkelte Konformation (56) einnehmen und ist deshalb unter Solvolysebedingungen beständig, bei denen das *anti*-Isomer glatt in das Bishomotropylium-Kation übergeht.

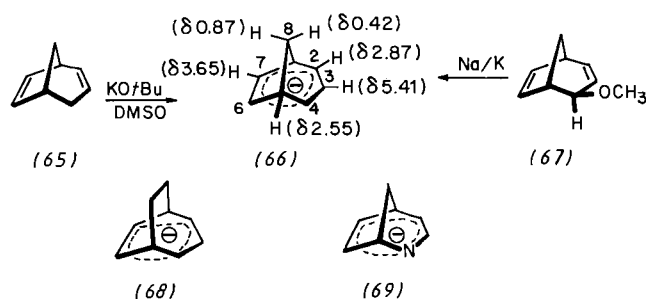
Bei der Protonierung der Verbindungen (49) bis (52) und (56) treten vermutlich elektronische und geometrische Veränderungen im Molekül ein, die eine effektive  $\pi$ -bishomoaromatische Delokalisierung ermöglichen. Cyclopropan-Derivate besitzen dagegen keine vergleichbare strukturelle Flexibilität. Deshalb sollten hier am ehesten die Voraussetzungen für  $\sigma$ -bishomoaromatische Systeme gegeben sein. Bisher wurden nur zwei Isomerenpaare von Bishomotropon-Systemen untersucht<sup>[92, 93]</sup>. Die räumliche Orientierung der Cyclopropan-Orbitale in den *cis*-verknüpften Verbindungen (59) und (62)



ermöglicht in den Protonierungsprodukten (60) bzw. (63) bishomoaromatisches Verhalten. Im Unterschied dazu ist die *trans*-Anellierung wie in den Verbindungen (61) und (64) einer cyclischen Delokalisierung nicht zuträglich [vgl. (57)]. Dabei wird wieder vorausgesetzt, daß die chemische Verschiebung der Methylenprotonen im sauren Medium ein brauchbarer Nachweis für einen Ringstrom ist.

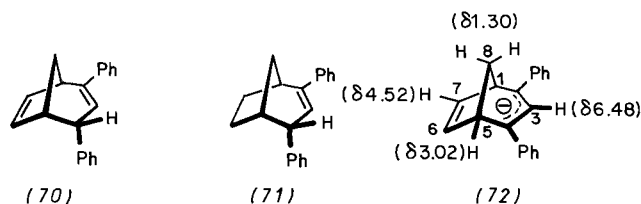
## 4.2. Anionen

Es gibt mehrere experimentelle Hinweise auf die Existenz von 1,3-Bishomocyclopentadienid-Derivaten. Dazu gehört die außergewöhnliche Leichtigkeit, mit der Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (65) am Kohlenstoffatom 4  $\text{H}^+$  und  $\text{D}^+$  austauscht und das Anion (66) bildet<sup>[94]</sup>; analog verhalten sich das 6,7-benzoanellierte Homologe<sup>[95]</sup> sowie verwandte Moleküle<sup>[96]</sup>.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch konnte (66) nach der Reduktion von (67) mit Na/K untersucht werden [das *endo*-Isomer von (67) reagiert viel langsamer]<sup>[94, 97]</sup>. Auch die carbanionische Verbindung (68)<sup>[98]</sup> und ihr Heteroanalogon (69)<sup>[99]</sup> zeigen völlig vergleichbare spektrale Eigenschaften, die einen Ringstrom nahelegen. Man hat die Verschiebung der Signale von H-6 und H-7 nach niedriger Feldstärke sowie die entgegengesetzte Verschiebung des Signals von H-3 im Anion (66) im Vergleich



zur neutralen Verbindung (65) mit dem Transfer negativer Ladung an C-6 und C-7 interpretiert. Die Anionen (66), (68) und (69) sind aufgrund ihres ziemlich starren Kohlenstoffgerüsts für homoaromatisches Verhalten prädestiniert. Nach HMO-Rechnungen sollte daraus eine größere Stabilität resultieren<sup>[2]</sup>, während experimentelle Befunde auch anders gedeutet werden können. Erstens liegen die Protonenresonanzfrequenzen von (66) für homoaromatische Systeme sehr hoch; der induzierte diamagnetische Ringstrom ist demnach, falls überhaupt vorhanden, nur klein. Zweitens müssen die Informationen, die man durch Messung von Deprotonierungsgeschwindigkeiten über die kinetischen Eigenschaften erhält, nicht unbedingt die thermodynamischen Eigenschaften widerspiegeln. Es ist deshalb nur schwer abzuschätzen, wie weit die induktiven und sterischen Einflüsse der zweiten Doppelbindung (C-6=C-7) in (65) die Bildung des Carbanions erleichtern<sup>[100]</sup>.

Trimitsis und Tuncay haben kürzlich in diesem Zusammenhang den basekatalysierten Wasserstoff/Deuterium-Austausch am Kohlenstoffatom 4 des Diens (70) und der partiell hydrierten Verbindung (71) verglichen<sup>[101]</sup>. Die Geschwindigkeitskonstanten (70) und (71) unterscheiden sich lediglich um den Faktor 3.3 [zum Vergleich:  $k(65)/k(\text{Dihydro}(65)) = 10^{4.5}$ ]<sup>[94]</sup> und stimmen darüber hinaus noch mit dem Wert für 1,3-Diphenylpropen recht gut überein. Bei dieser acyclischen Teilstruktur ist keine stabilisierende bishomoaromatische Wechselwirkung möglich. Es wäre deshalb denkbar, daß die Doppelbindung C-6=C-7 in Gegenwart der beiden Phenylgruppen, die das entstehende allylische Carbanion stabilisieren, nicht mehr zur Ladungsdelokalisierung herangezogen werden muß. Überraschend ist jedoch dann die große Ähnlichkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von (72) und (66)<sup>[102]</sup>. Im Vergleich zu (70) sind die Signale von H-6 und H-7



in (72) um 1.04 ppm nach höherer Feldstärke verschoben, was immerhin 45 % der in (66) beobachteten Verschiebung ausmacht. Die Signale der beiden Protonen an C-8 sind ebenfalls nach höherer Feldstärke verschoben [60 % von (66)], während das H-3-Signal bei 1.10 ppm niedrigerer Feldstärke auftaucht. Sollte in Verbindung (72) die Doppelbindung C-6=C-7 wirklich keinen Beitrag zur Ladungsdelokalisierung leisten, dann müssen Anisotropie-Effekte des Allyl-Anions die chemischen Verschiebungen der Protonen stärker als bisher erwartet beeinflussen. Eine quantitative Separation in  $\sigma$ - und

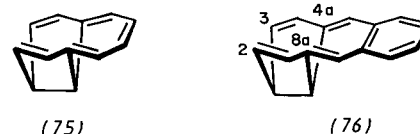
$\pi$ -Bindungsanteile läßt sich bei diesen Anionen nicht vornehmen. Auch hier wären röntgenographische Strukturdaten von großem Wert.



### 4.3. Neutrale Systeme

Der Übergangszustand der entarteten Cope-Umlagerung in überbrückten Homotropiliden-Systemen zeigt bishomoaromatische Eigenschaften. Für Semibullvalen ist die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und aktiviertem Komplex am geringsten ( $\Delta H^\ddagger = 4.8 \text{ kcal/mol}$ )<sup>[104]</sup>. Nach theoretischen Überlegungen von Hoffmann<sup>[105]</sup> und Dewar<sup>[106]</sup> sollte eine Stabilisierung des Übergangszustandes zu einem neutralen bishomoaromatischen Grundzustand möglich sein. Experimentell konnte diese Voraussage weder durch verschiedene Substitutionsmuster<sup>[107]</sup> noch durch die Einführung von Brückengliedern<sup>[51,108]</sup> in das Semibullvalen-Gerüst verifiziert werden. Extrapoliert man die Strukturdaten einiger 1,5-disubstituierter 9-Thiobarbaralan-9,9-dioxide<sup>[109]</sup>, so ist ein bishomoaromatischer Grundzustand für 1,5-Difluorsembullvalen am ehesten möglich. Leider konnte diese Fluorverbindung bis jetzt noch nicht synthetisiert werden.

Unabhängig voneinander gelang Paquette<sup>[51,110]</sup> und Voggel<sup>[111]</sup> die Synthese des Kohlenwasserstoffes (75) („Elassovalen“), der dann im Hinblick auf homoaromatische Eigenschaften untersucht wurde. Die Ergebnisse spektroskopischer<sup>[51,110–112]</sup> und magnetischer<sup>[110]</sup> Messungen lassen auf mindestens eine geringe Ladungsdelokalisierung im überbrückten Heptatrien-Teil des Moleküls schließen. Genauere



Aussagen über das Ausmaß der  $\pi$ -Elektronendelokalisierung waren nach der Synthese sowie der Röntgen-Strukturanalyse des 6,7-Benzo-Derivates (76) möglich<sup>[39]</sup>. Die chemisch relevanten Abstände C-4a—C-8a und C-2—C-3 betragen 2.44 bzw. 2.54 Å. Da durch die Strukturbestimmung auch die relative Orientierung der p-Orbitale an diesen vier Zentren bekannt ist, lassen sich die Überlappungsintegrale berechnen (0.061 bzw. 0.050). Beide Werte unterscheiden sich somit beträchtlich und deuten auf eine stärkere Wechselwirkung der zentralen Kohlenstoffatome hin. Das Überlappungsintegral zwischen C-2 und C-3 ist größer als im Cycloheptatrien (siehe Abschnitt 3.3;  $S = 0.042$ ). Daraus folgt, daß eine homokonjugative Wech-

selwirkung zwischen überbrückten Kohlenstoffzentren selbst noch bei einem Abstand von 2.54 Å möglich ist.

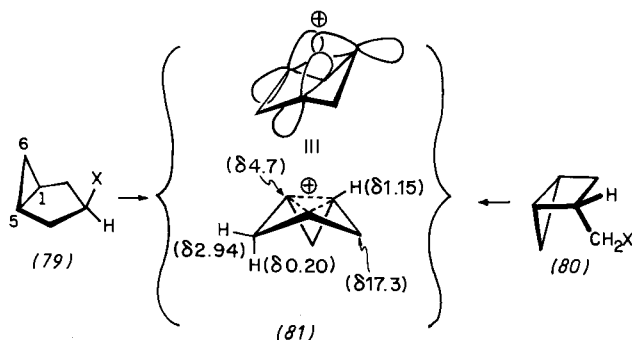


Obwohl Vogel den bedeutenden Einfluß geometrischer Faktoren auf das elektronische Verhalten in mehrfach überbrückten Annulenen wie (77) (aromatisch)<sup>[113]</sup> und (78) (nicht aromatisch)<sup>[114]</sup> nachweisen konnte, ist bei diesen beiden Verbindungen (wie bei 1,6-Methano[10]annulen) noch nicht geklärt, ob transannulare Wechselwirkungen überhaupt eine Rolle spielen.

## 5. Trishomoaromatische Systeme

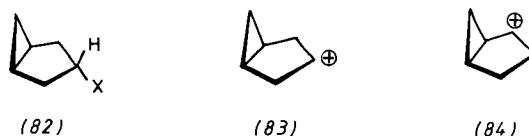
### 5.1. Kationen

Solvolytisch lassen sich die *cis*-Tosylate (79)-OTs<sup>[115]</sup> und (80)-OTs<sup>[116]</sup> in über 90 % Ausbeute in die Derivate (79)-OAc bzw. (79)-OH überführen. Als Übergangszustand wurde dabei das Trishomocyclopropenium-Kation (81) postuliert. Erhärtet werden konnte diese Annahme durch die Umwandlung von [6,6-D<sub>2</sub>]- (79)-OTs in (79)-OAc, dessen Cyclopropan-System 1.35 Methylenprotonen aufweist<sup>[117]</sup>, den direkten NMR-spektroskopischen Nachweis von (81) bei der Sol-

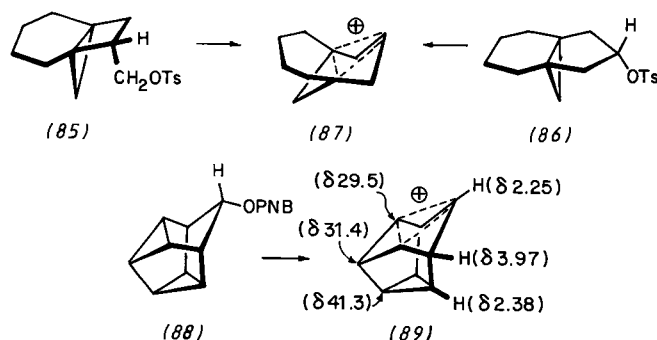


volyse von (79)-Cl in Supersäuren unterhalb  $-120^{\circ}\text{C}$ <sup>[118]</sup> sowie theoretische Berechnungen<sup>[119, 120]</sup>. Speziell die spektralen Daten sprechen für ein ladungsdelokalisiertes System der Symmetrie  $C_{3v}$ , das durch Homokonjugation beträchtlich stabilisiert wird.

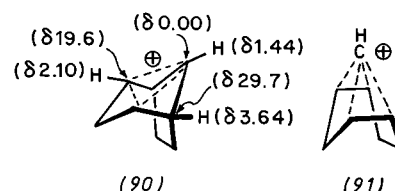
Dennoch hat es bemerkenswerte Fehlschläge bei Versuchen zur Erzeugung des Kations (81) gegeben<sup>[121-124]</sup>. Dazu zählen die angestrebte Desaminierung von (79)-NH<sub>2</sub> oder (82)-NH<sub>2</sub><sup>[121]</sup> und die Solvolyse von (82)-OTs<sup>[117]</sup>, die nur zu einem komplizierten Produktgemisch führt, das sich ausgehend vom klassischen Kation (83) erklären läßt. Daraus zog Winstein den Schluß, daß die Umwandlung des klassischen Ions (83) in das homoaromatische System (81) energetisch relativ ungünstig ist<sup>[117]</sup>. Auch die Protonierung von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en führt nicht zum homoaromatischen Ion (81), sondern zum klassischen Kation (84)<sup>[122]</sup>. Der Verlauf dieser speziellen Reaktion wird als thermodynamisch gerechtfertigt angesehen, denn das Cyclopropylmethyl-Kation (84) ist offensichtlich stabiler als (81)<sup>[120]</sup>.



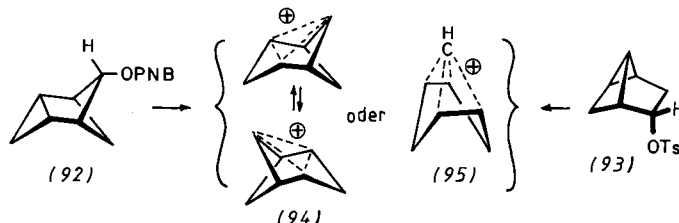
In den letzten Jahren hat das Interesse an Trishomocyclopropenium-Kationen sowie ihren Vorstufen stark zugenommen<sup>[125-136]</sup>. Neben den strukturell verwandten Verbindungen (85)<sup>[125]</sup> und (86)<sup>[58]</sup> fand besonders das von Coates synthetisierte Kation (89) große Beachtung, dessen extrem delokalisierte elektronische Charakter durch kinetische Stu-



dien an (88) aufgedeckt wurde (Solvolysebeschleunigung  $10^{10}$  bis  $10^{12}$ ; Ringspannungseffekte spielen keine Rolle, da die Umlagerung entartet ist)<sup>[126]</sup>. Zusätzliche Informationen konnten durch die Anwendung folgender Methoden gewonnen werden: Solvolysebeeinflussung durch verschiedene Substituenten und Substitutionsmuster<sup>[127]</sup>, Messung von Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Elektronendichte am funktionellen Zentrum<sup>[128]</sup>, direkter Nachweis durch NMR-Spektroskopie<sup>[129]</sup> sowie theoretische Arbeiten<sup>[130]</sup>.



Masamune gelang die Synthese des einfacheren ethano-überbrückten Homologen (90) in Supersäuren. Die Spektren legen eine merkliche Beteiligung der quadratisch-pyramidalen Struktur (91) nahe<sup>[131]</sup>. Welche Struktur das Kation auch haben mag: Bei diesem trishomoaromatischen System sind die Eigenschaften der betroffenen Atome in der Tat aneinander angeglichen<sup>[132]</sup>.



Die Solvolyse von (92)<sup>[133]</sup> und (93)<sup>[134]</sup> führt zu einem gemeinsamen Kation. Bei  $-110^{\circ}\text{C}$  aufgenommene NMR-Spektren lassen sich sowohl mit dem Gleichgewicht (94) als auch mit dem vollständig delokalisierten Kation (95) in Einklang bringen<sup>[135]</sup>.



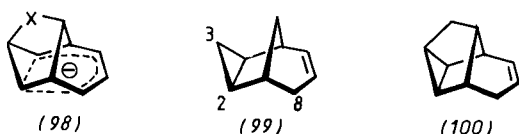
Wie kürzlich gezeigt werden konnte, wird die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen in Systemen mit einer  $6\pi$ -7C-Tropylium-Topologie durch zweifache Unterbrechung des  $\pi$ -Systems nicht merklich abgeschwächt, solange die Methylengruppen in *syn*-Stellung stehen. Daraus ließe sich folgern, daß das Tricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5,8-trienyl-Kation homoaromatischen Charakter haben kann [vgl. (96)]. Bis jetzt konnte



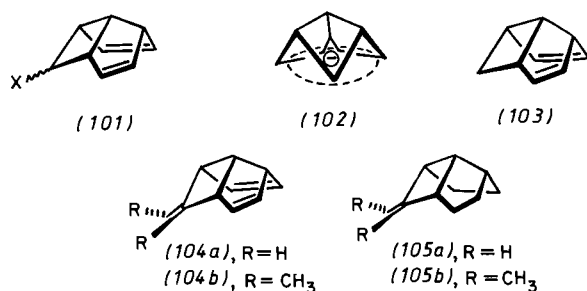
aber weder durch Solvolyse von (97)-OPNB<sup>[137]</sup> noch durch Behandeln von (97)-OH, (97)-Cl oder (97)-OCH<sub>3</sub> in Supersäuren<sup>[137,138]</sup> die Existenz eines Kations bestätigt werden, dessen Ladung stärker als die eines einfachen Allyl-Systems delokalisiert ist.

## 5.2. Anionen

Negativ verliefen bisher alle Bemühungen, eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen einem Allyl-Anion und einem benachbarten Cyclopropan-Ring oder einer benachbarten olefinischen Bindung in potentiellen Trishomocyclopentadienid-Anionen nachzuweisen. Freeman und Hardy haben die Deprotonierung der Verbindungen (99) und (100) in KO<sup>t</sup>Bu/[D<sub>6</sub>]-DMSO untersucht, fanden jedoch keine Vergrößerung der Geschwindigkeit für den H/D-Austausch<sup>[139]</sup>. Folglich bildet sich dabei auch kein Anion (98) mit stark delocalisierter Ladung. Ebenso erfolglos blieb der Versuch, das *exo*-8-Methoxy-Derivat von (99) mit Na/K in das Anion zu überführen<sup>[140]</sup>.



Mehrere Reaktionen von (101)-I und (101)-Cl (beide Epimere) ergaben keinen Hinweis für trishomoaromatische, stabilisierende Wechselwirkungen in einem Anion wie (102)<sup>[141]</sup>. Nortrichinacen (103) läßt sich am Methylen-Kohlenstoffatom nicht leicht deprotonieren, ein Effekt, der durch MINDO/3-Rechnungen reproduziert wird<sup>[141,142]</sup>. Nach diesen Rechnungen ist das Carbanion nicht nur klassisch zu formulieren, sondern besitzt auch ein pyramidales ionisches Zentrum. Wie photoelektronenspektroskopische Studien an den Verbindungen (103), (104) und (105) zeigen, treten bei diesen Alkyliden-nortrichinacen-Molekülen keine „through-space“-Wechselwirkungen auf<sup>[143]</sup>.



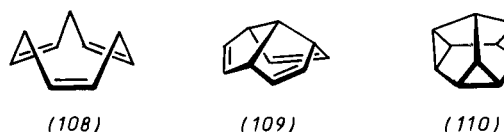
Auch das Dianion (106) zeigt keine Tendenz, seine negative Ladung in einem trishomoaromatischen System zu delokalisieren<sup>[103]</sup>. Die Reduktion von (107) führt zu einem stark basi-



schen Dianion (spektroskopisch noch nicht gesichert), dessen Ladung nach Folgereaktionen zu schließen wahrscheinlich im Dien-Teil lokalisiert ist [vgl. (27) und (74)]<sup>[103]</sup>.

## 5.3. Neutrale Systeme

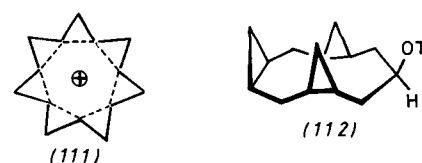
Bisher gelang die Synthese dreier ungeladener Benzol-Analoga, die möglicherweise trishomoaromatische Eigenschaften haben: 1,4,7-Cyclononatrien (108)<sup>[144]</sup>, Trichinacen (109)<sup>[145]</sup> und Diademan (110)<sup>[146]</sup>. Bei der ersten Verbindung konnte durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, durch Bestimmung der Bindungsenthalpie, durch Röntgen-Strukturanalyse<sup>[147]</sup> sowie auf theoretischer Basis<sup>[148]</sup> die Abwesenheit homoaromatischer Eigenschaften nachgewiesen werden. Photo-



elektronenspektroskopisch zeigt sich jedoch eine deutliche Wechselwirkung der  $\pi$ -Bindungen<sup>[149]</sup>. Aus der Aufspaltung der im wechselwirkungsfreien Zustand entarteten HOMOs von 0.9 eV errechnet man ein Resonanzintegral von 0.3 eV. Für das Überlappungsintegral erhält man unter den spezifischen geometrischen Bedingungen (Abstand der überbrückten  $\pi$ -Zentren 2.46 Å)<sup>[147]</sup> den doch beträchtlichen Wert von 0.066<sup>[139]</sup>. In Verbindung (109) beträgt die Aufspaltung zwischen den HOMOs nur noch 0.35–0.40 eV<sup>[150]</sup>. Damit erhält man als untere Grenze für das Resonanzintegral der beiden  $\pi$ -Zentren (Abstand 2.533 Å)<sup>[151]</sup> einen Betrag von 0.1 eV. Da jedoch durch Hyperkonjugation das untere  $\pi$ -Orbital etwas destabilisiert wird, ist für die reine „through-space“-Wechselwirkung ein etwas höherer Wert einzusetzen. Bei (109) ist das Überlappungsintegral auf 0.054<sup>[139]</sup> verkleinert und somit das Ausmaß der Homokonjugation wesentlich geringer als in (108). In Diademan (110) existiert schließlich keine Wechselwirkung mehr zwischen den Cyclopropan-Zentren<sup>[152]</sup>.

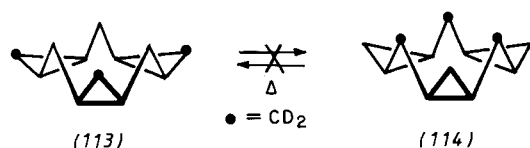
## 6. Höhere homoaromatische Systeme

Winsten hat versucht, das Perhomotropylium-Kation (111) durch Solvolyse von (112) oder dessen Epimer zu erzeugen<sup>[153]</sup>. Aus der Reaktionsgeschwindigkeit, der Produktverteilung und der mangelnden Gleichverteilung in D-markierten



Molekülen läßt sich jedoch erkennen, daß Zwischenstufen mit einem ausgeprägten delokalisierten homoaromatischen  $\pi$ -Elektronensystem ohne Bedeutung sind.

Die dreifache *cis*-Cyclopropanierung von (108) führt zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff, der eine Kronenkonformation annimmt, in der die inneren Methylenprotonen stark abgeschirmt sind, während die Signale der äußeren Protonen nach niedriger Feldstärke verschoben sind<sup>[154]</sup>. Experimentell konnte bei den erst kürzlich synthetisierten hexadeutierten Isomeren (113) und (114) jedoch keine Gleichverteilung der Isotope bei höherer Temperatur beobachtet werden<sup>[155]</sup>. Auch



die beiden Trioxa-Derivate stehen nicht im tautomeren Gleichgewicht<sup>[156]</sup>. „Hexahomobenzoide“ Übergangszustände sind deshalb für diese Stoffklasse wohl auszuschließen.

## 7. Zusammenfassung

Anhand von Beispielen konnte gezeigt werden, daß bei einer Vielzahl von  $(4n+2)\pi$ -Systemen oder Verbindungen mit  $\pi$ - und passend dazu angeordneten  $\sigma$ -Bindungen (Cyclopropan-Derivaten) der diamagnetische Ringstrom aufrecht erhalten werden kann, auch wenn das konjugierte System durch ein (oder mehrere) isolierendes Atom unterbrochen wird. Die „through-space“-Wechselwirkung ist allerdings stark sowohl von der Molekülgeometrie als auch vom räumlichen Abstand der betroffenen Orbitale abhängig. Dies gilt nicht nur für homoaromatische Verbindungen, sondern auch für überbrückte (bicyclische) Diene vom Typ des Dewar-Benzols, des Norbornadiens, des Bicyclo[2.2.2]octadiens etc. In dieser Reihe nimmt die „through-space“-Wechselwirkung durch die Verlängerung der Oligomethylen-Brücken (von 0 bis zu 4 Kohlenstoffatomen) stark ab<sup>[157]</sup>.

Auch bei homoaromatischen Verbindungen werden solche räumlichen Wechselwirkungen mit zunehmender Anzahl an unterbrechenden Zentren immer geringer. Das wirkt sich besonders bei neutralen Molekülen ohne ausgeprägte Tendenz zur Ladungsdelokalisierung limitierend aus. Quantitative Aussagen über das Ausmaß der Orbitalüberlappung der flankierenden  $sp^2$ -Zentren werden erst nach dem Vorliegen röntgenographischer Daten möglich sein. Auch für ionische Verbindungen wären solche Strukturinformationen sehr wertvoll, doch ist diese Aufgabe für den Experimentator viel schwieriger.

Mehrere Konzepte über neuartige Formen der räumlichen Wechselwirkung haben in den vergangenen Jahren starke Beachtung gefunden. Die Zukunft wird sicherlich noch Verfeinerungen und Erweiterungen bringen. Und jenseits von Bicycloaromatizität<sup>[5]</sup>, topologischer Verknüpfung konjugierter Fragmente<sup>[142]</sup>, Spirokonjugation<sup>[158]</sup> und Reaktionskontrolle durch tiefer liegende Orbitale<sup>[159]</sup> liegen neue Grenzen für das Verständnis, die den Chemiker unaufhörlich herausfordern.

Eingegangen am 29. März 1977 [A 200]  
Übersetzt von Dipl.-Ing. Michael Böhm, Darmstadt

- [1] S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 81, 6524 (1959).
- [2] Ältere Übersichten: a) S. Winstein, Chem. Soc. Spec. Publ. No. 21, 5 (1967); Q. Rev. Chem. Soc. 23, 141 (1969); b) P. Warner: Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry. Vol. II., Hirokawa, Tokyo 1977, im Druck.
- [3] H. E. Zimmermann, R. W. Binkley, R. S. Givens, G. L. Grunewald, M. A. Sherwin, J. Am. Chem. Soc. 91, 3316 (1969).
- [4] L. A. Paquette, R. E. Wingard, Jr., J. M. Photis, J. Am. Chem. Soc. 96, 5801 (1974) und frühere Veröffentlichungen aus dieser Reihe.
- [5] M. J. Goldstein, J. Am. Chem. Soc. 89, 6357 (1967) und spätere Veröffentlichungen über Bicyclohomoaromatizität.
- [6] P. Bischof, J. A. Hashmal, E. Heilbronner, V. Hornung, Tetrahedron Lett. 1969, 4025; E. Heilbronner, K. A. Muszkat, J. Am. Chem. Soc. 92, 3818 (1970); R. Hoffmann, Acc. Chem. Res. 4, 1 (1971).
- [7] Propellane mit kleinen Ringen (z. B. Tricyclo[1.1.1.0<sup>1,3</sup>]pentan) zeigen eine negative „Overlap-Population“ zwischen den Brückenkopf-Kohlenstoffatomen; die antibindende Wechselwirkung resultiert vermutlich aus der Besetzung eines oder mehrerer antisymmetrischer MOs; M. D. Newton, J. M. Schulman, J. Am. Chem. Soc. 94, 773 (1972); W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, ibid. 94, 779 (1972).
- [8] W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. 94, 8908 (1972); 95, 5807 (1973); 96, 5207 (1974).
- [9] R. C. Haddon, J. Am. Chem. Soc. 97, 3608 (1975); Tetrahedron Lett. 1974, 2797.
- [10] R. C. Haddon, Tetrahedron Lett. 1975, 863.
- [11] W. L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc. 97, 3082 (1975); 98, 6784 (1976).
- [12] T. J. Katz, E. H. Gold, J. Am. Chem. Soc. 86, 1600 (1964); B. E. Smart, G. S. Reddy, ibid. 98, 5593 (1976).
- [13] G. A. Olah, J. S. Staral, G. Liang, J. Am. Chem. Soc. 96, 6233 (1974); G. A. Olah, J. S. Staral, R. J. Spear, G. Liang, ibid. 97, 5489 (1975).
- [14] G. A. Olah, G. Liang, L. A. Paquette, W. P. Melega, J. Am. Chem. Soc. 98, 4327 (1976).
- [15] J. L. Rosenberg, J. E. Mahler, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 84, 2842 (1962); C. E. Keller, R. Pettit, ibid. 88, 604 (1966); J. D. Holmes, R. Pettit, ibid. 85, 2531 (1963).
- [16] S. Winstein, H. D. Kaesz, C. G. Kreiter, E. C. Friedrich, J. Am. Chem. Soc. 87, 3267 (1965); P. Warner, D. L. Harris, C. H. Bradley, S. Winstein, Tetrahedron Lett. 1970, 4013.
- [17] S. Winstein, C. G. Kreiter, J. I. Brauman, J. Am. Chem. Soc. 88, 2047 (1966); siehe auch J. A. Berson, J. A. Jenkins, ibid. 94, 8907 (1972).
- [18] L. A. Paquette, M. J. Broadhurst, P. Warner, G. A. Olah, G. Liang, J. Am. Chem. Soc. 95, 3386 (1973).
- [19] H. D. Kaesz, S. Winstein, C. G. Kreiter, J. Am. Chem. Soc. 88, 1319 (1966); R. Aumann, S. Winstein, Tetrahedron Lett. 1970, 903.
- [20] O. L. Chapman, R. A. Fugiel, J. Am. Chem. Soc. 91, 215 (1969).
- [21] M. Oda, Y. Kayama, H. Miyasaki, Y. Kitahara, Angew. Chem. 87, 414 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 418 (1975).
- [22] G. Boche, W. Hecht, H. Huber, R. Huisgen, J. Am. Chem. Soc. 89, 3344 (1967); R. Huisgen, G. Boche, H. Huber, ibid. 89, 3345 (1967).
- [23] L. A. Paquette, J. R. Malpass, T. J. Barton, J. Am. Chem. Soc. 91, 4714 (1969).
- [24] L. A. Paquette, U. Jacobsson, S. V. Ley, J. Am. Chem. Soc. 98, 152 (1976); siehe auch J. Gasteiger, R. Huisgen, ibid. 94, 6541 (1972).
- [25] W. Küchling, K. A. Henzel, L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 97, 4643 (1975).
- [26] J. F. M. Oth, D. M. Smith, U. Prange, G. Schröder, Angew. Chem. 85, 352 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 327 (1973).
- [27] Neuere Diskussion siehe M. J. Perkins, P. Ward, J. Chem. Soc. Perkin I, 1974, 667.
- [28] R. Rieke, M. Ogliaruso, R. McClung, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 88, 4729 (1966); S. Winstein, G. Moshuk, R. Rieke, M. Ogliaruso, ibid. 95, 2624 (1973).
- [29] T. J. Katz, C. Talcott, J. Am. Chem. Soc. 88, 4732 (1966); F. J. Smentowski, R. M. Owens, B. D. Faubion, ibid. 90, 1537 (1968).
- [30] L. B. Anderson, M. J. Broadhurst, L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 95, 2198 (1973).
- [31] T. J. Katz, W. H. Reinmuth, D. W. Smith, J. Am. Chem. Soc. 84, 802 (1965); R. D. Allendorfer, P. H. Rieger, ibid. 87, 2236 (1965); L. B. Anderson, L. A. Paquette, ibid. 94, 4915 (1972).
- [32] J. F. M. Oth, H. Baumann, J.-M. Gilles, G. Schröder, J. Am. Chem. Soc. 94, 3498 (1972).
- [33] M. Barfield, R. B. Bates, W. A. Beavers, I. R. Blackburg, S. Brenner, B. I. Mayall, C. S. McCulloch, J. Am. Chem. Soc. 97, 900 (1975).
- [34] S. V. Ley, L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 96, 6770 (1974); L. A. Paquette, S. V. Ley, S. G. Traynor, J. T. Martin, J. M. Geckle, ibid. 98, 8162 (1976).
- [35] W. H. Okamura, T. I. Ito, P. M. Kellett, Chem. Commun. 1971, 1317; T. I. Ito, F. C. Baldwin, W. H. Okamura, ibid. 1971, 1440.
- [36] W. A. Böll, Tetrahedron Lett. 1968, 5531.
- [37] G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 402 (1967).
- [38] M. Traetterberg, J. Am. Chem. Soc. 86, 4266 (1964).

- [39] L. A. Paquette, T. G. Wallis, T. Kempe, G. G. Christoph, J. P. Springer, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 6946 (1977).
- [40] N. Bodor, M. J. S. Dewar, S. D. Worley, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 19 (1970).
- [41] F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 458 (1964).
- [42] F. R. Jensen, R. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 956 (1964).
- [43] H. Günther, *Z. Naturforsch. B* 20, 948 (1965).
- [44] H. J. Dauben, Jr., J. D. Wilson, J. L. Laity, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 1991 (1969).
- [45] R. F. Childs, I. Pikulik, *Can. J. Chem.*, im Druck.
- [46] E. Vogel, W. Wiedemann, H. Roth, J. Eimer, H. Günther, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 759, 1 (1972).
- [47] J. Reisdorff, E. Vogel, *Angew. Chem.* 84, 208 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 218 (1972).
- [48] L. A. Paquette, H. C. Berk, S. V. Ley, *J. Org. Chem.* 40, 902 (1975).
- [49] P. H. Gebert, R. W. King, R. A. LaBar, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2357 (1973); R. A. LaBar, W. M. Jones, *ibid.* 95, 2359 (1973).
- [50] E. Vogel, R. Feldmann, H. Düwel, H.-D. Cremer, H. Günther, *Angew. Chem.* 84, 207 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 217 (1972).
- [51] L. A. Paquette, R. E. Wingard, Jr., R. K. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4739 (1972).
- [52] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 76, 928 (1964).
- [53] E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1149 (1965); 93, 2207 (1971); C. J. Fritchie, Jr., *Acta Crystallogr.* 20, 27 (1966).
- [54] R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2907.
- [55] H. Günther, *Tetrahedron Lett.* 1970, 5173.
- [56] W.-D. Stohrer, J. Daub, *Angew. Chem.* 86, 54 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 86 (1974).
- [57] E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer, W. Harrison, *Tetrahedron Lett.* 1963, 673.
- [58] P. Warner, Ph. D. Dissertation, University of California in Los Angeles 1970, S. 110–119.
- [59] W.-E. Bleck, W. Grimme, H. Günther, E. Vogel, *Angew. Chem.* 82, 292 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 303 (1970).
- [60] R. L. Beddoes, P. F. Lindley, O. S. Mills, *Angew. Chem.* 82, 293 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 304 (1970).
- [61] G. L. Grunewald, I. M. Uwaydoh, R. E. Christoffersen, D. Spangler, *Tetrahedron Lett.* 1975, 933.
- [62] R. Boschi, W. Schmidt, J.-C. Gfeller, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4107.
- [63] H.-R. Blattmann, E. Heilbronner, G. Wagnière, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4786 (1968).
- [64] A. V. Kemp-Jones, A. J. Jones, M. Sakai, C. P. Beeman, S. Masamune, *Can. J. Chem.* 51, 767 (1973).
- [65] R. Bianchi, G. Morosi, A. Mugnoli, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. B* 29, 1196 (1973).
- [66] G. M. Gramaccioni, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. B* 28, 2231 (1972).
- [67] M. Dobler, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 48, 1429 (1965).
- [68] S. Winstein, M. Shatavsky, C. Norton, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 4183 (1955); S. Winstein, M. Shatavsky, *ibid.* 78, 592 (1956); S. Winstein, R. L. Hansen, *Tetrahedron Lett.* 1960, Nr. 25, S. 4.
- [69] P. G. Gassman, D. S. Patton, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 2160 (1969).
- [70] R. K. Lustgarten, M. Brookhart, S. Winstein, P. G. Gassman, D. S. Patton, H. G. Richey, Jr., J. D. Nichols, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1699.
- [71] P. G. Gassman, A. F. Fentiman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 91, 1545 (1969); 92, 2549 (1970).
- [72] H. G. Richey, Jr., J. D. Nichols, P. G. Gassman, A. F. Fentiman, Jr., S. Winstein, M. Brookhart, R. K. Lustgarten, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3783 (1970).
- [73] S. Masamune, S. Takada, N. Nakatsuka, R. Vukov, E. N. Cain, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4322 (1969).
- [74] B. A. Hess, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5657 (1969); 93, 1000 (1971).
- [75] A. Diaz, J. Fulcher, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7954 (1974).
- [76] H. C. Brown, H. M. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2324 (1963).
- [77] P. D. Bartlett, M. R. Rice, *J. Org. Chem.* 28, 3351 (1963).
- [78] P. Ahlberg, D. L. Harris, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2146, 4454 (1960).
- [79] D. Cook, A. Diaz, J. P. Dirlam, D. L. Harris, M. Sakai, S. Winstein, J. C. Barborak, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1405.
- [80] P. Ahlberg, D. L. Harris, M. Roberts, P. Warner, P. Seidl, M. Sakai, D. Cook, A. Diaz, J. P. Dirlam, H. Hamberger, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 7063 (1972).
- [81] L. A. Paquette, M. Oku, W. B. Farnham, G. A. Olah, G. Liang, *J. Org. Chem.* 40, 700 (1975).
- [82] L. A. Paquette, M. J. Broadhurst, *J. Org. Chem.* 38, 1893 (1973).
- [83] A. S. Kende, T. L. Bogard, *Tetrahedron Lett.* 1967, 3383.
- [84] G. Schröder, U. Prange, N. S. Bowman, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* 1970, 3251.
- [85] M. Roberts, H. Hamberger, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 6346 (1970).
- [86] G. Schröder, U. Prange, J. F. M. Oth, *Chem. Ber.* 105, 1854 (1972).
- [87] G. Schröder, U. Prange, B. Putze, J. Thio, J. F. M. Oth, *Chem. Ber.* 104, 3406 (1971).
- [88] L. A. Paquette, M. J. Broadhurst, *J. Org. Chem.* 38, 1886 (1973).
- [89] M. J. Goldstein, S. A. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 935 (1973).
- [90] J. T. Groves, K. W. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4434 (1975).
- [91] P. Warner, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1284 (1971).
- [92] H. A. Corver, R. F. Childs, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 6201 (1972).
- [93] M. R. Detty, unveröffentlichte Beobachtungen.
- [94] J. M. Brown, J. L. Occolowitz, *Chem. Commun.* 1965, 376; J. M. Brown, *ibid.* 1967, 638; J. M. Brown, J. L. Occolowitz, *J. Chem. Soc. B* 1968, 411; J. M. Brown, E. N. Cain, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3821 (1970).
- [95] J. W. Rosenthal, S. Winstein, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2683; J. M. Brown, E. N. Cain, M. C. McIvor, *J. Chem. Soc. B* 1971, 730.
- [96] J. B. Trimitsis, E. W. Crowe, G. Slomp, T. L. Helle, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4333 (1973).
- [97] S. Winstein, M. Ogliaruso, M. Sakai, J. M. Nicholson, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 3656 (1967).
- [98] M. V. Moncur, J. B. Grutzner, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6449 (1973).
- [99] A. G. Anastassiou, H. Kasmai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 201.
- [100] M. J. Goldstein, S. Natowsky, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6451 (1973).
- [101] G. B. Trimitsis, A. Tuncay, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 7193 (1975).
- [102] G. B. Trimitsis, A. Tuncay, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1997 (1976).
- [103] L. A. Paquette, M. J. Kukla, S. V. Ley, S. G. Traynor, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4756 (1977).
- [104] A. K. Cheng, F. A. L. Anet, J. Mioduski, J. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2887 (1974).
- [105] R. Hoffmann, W. D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6941 (1971).
- [106] M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 7201 (1971).
- [107] L. A. Paquette, D. R. James, G. H. Birnberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 722; D. R. James, G. H. Birnberg, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7465 (1974); L. A. Paquette, W. E. Volz, M. A. Beno, G. Christoph, *ibid.* 97, 2562 (1975); L. A. Paquette, W. E. Volz, *ibid.* 98, 2910 (1976).
- [108] R. E. Wingard, Jr., R. K. Russell, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7474 (1974); L. A. Paquette, R. K. Russell, R. L. Burson, *ibid.* 97, 6124 (1975); L. A. Paquette, R. L. Burson, *Tetrahedron*, im Druck.
- [109] G. G. Christoph, S. Hardwick, U. Jacobsson, Y.-B. Koh, R. Moerck, L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1249.
- [110] L. A. Paquette, C. C. Liao, R. L. Burson, R. E. Wingard, Jr., C. N. Shih, J. Fayos, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 6935 (1977).
- [111] E. Vogel, U. H. Brinker, K. Nachtkamp, J. Wassen, K. Müllen, *Angew. Chem.* 85, 760 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 758 (1973).
- [112] G. P. Ceasar, J. Green, L. A. Paquette, R. E. Wingard, Jr., *Tetrahedron Lett.* 1973, 1721.
- [113] E. Vogel, J. Sombroek, W. Wagemann, *Angew. Chem.* 87, 591 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 564 (1975); siehe auch E. Vogel, A. Vogel, H.-K. Kübbeler, W. Sturm, *ibid.* 82, 512 (1970) bzw. 9, 514 (1970).
- [114] E. Vogel, U. Haberland, H. Günther, *Angew. Chem.* 82, 510 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 513 (1970).
- [115] S. Winstein, J. Sonnenberg, L. de Vries, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 6523 (1959); S. Winstein, J. Sonnenberg, *ibid.* 83, 3235, 3244 (1961).
- [116] P. G. Gassman, W. C. Pike, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1250 (1975).
- [117] S. Winstein, E. C. Friedrich, R. Baker, Y. Lin, *Tetrahedron, Suppl.* 8, Part II, 621 (1966).
- [118] S. Masamune, M. Sakai, A. V. Kemp-Jones, T. Nakashima, *Can. J. Chem.* 52, 855 (1974).
- [119] R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* 1965, 3819; K. Morio, S. Masamune, *Chem. Lett.* 1974, 1107.
- [120] W. L. Jorgensen, *Tetrahedron Lett.* 1976, 3029.
- [121] E. J. Corey, R. L. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 1782 (1963).
- [122] P. K. Freeman, M. F. Grostic, F. A. Raymond, *J. Org. Chem.* 30, 771 (1965).
- [123] G. A. Olah, J. Lukas, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 933 (1968); G. A. Olah, G. Liang, Y. K. Mo, *ibid.* 95, 3544 (1972).
- [124] E. C. Friedrich, M. A. Saleh, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2617 (1973).
- [125] P. G. Gassman, E. A. Armour, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6129 (1973).
- [126] R. M. Coates, J. L. Kirkpatrick, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4162 (1968); 92, 4883 (1970).
- [127] R. M. Coates, E. R. Fretz, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 297 (1977).
- [128] H. C. Brown, M. Ravindranathan, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 299 (1977).
- [129] R. M. Coates, E. R. Fretz, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2538 (1975).
- [130] W. L. Jorgensen, *Tetrahedron Lett.* 1976, 3033.
- [131] S. Masamune, M. Sakai, A. V. Kemp-Jones, *Can. J. Chem.* 52, 858 (1974).
- [132] P. G. Gassman, A. F. Fentiman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2551 (1970).
- [133] S. Masamune, R. Vukov, M. J. Bennett, J. T. Purdham, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 8239 (1972).
- [134] R. K. Lustgarten, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 7602 (1972).
- [135] S. Masamune, M. Sakai, A. V. Kemp-Jones, H. Ona, A. Venot, T. Nakashima, *Angew. Chem.* 85, 829 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 769 (1973).
- [136] G. Ellen, G. W. Klumpp, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2995, 3637.
- [137] L. A. Paquette, P. B. Lavrik, R. H. Summerville, *J. Org. Chem.* 42, 2659 (1977).

- [138] P. Hildenbrand, G. Schröder, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2001.
- [139] P. K. Freeman, T. A. Hardy, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3939.
- [140] J. Rosenthal, S. Winstein, unveröffentlichte Resultate, zit. von P. Warner in [2b].
- [141] L. A. Paquette, H. C. Berk, C. R. Degenhardt, G. D. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4764 (1977).
- [142] Vgl. die allgemeinen Betrachtungen von M. J. Goldstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6193 (1971).
- [143] L. N. Domelsmith, K. N. Houk, C. R. Degenhardt, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [144] P. Radlick, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 345 (1963); K. Untch, *ibid.* 85, 345 (1963); W. R. Roth, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 671, 10 (1964).
- [145] R. B. Woodward, T. Fukunaga, R. C. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3162 (1964); I. T. Jacobson, *Acta Chem. Scand.* 21, 2235 (1967); C. Mercier, P. Soucy, W. Rosen, P. Deslongchamps, *Synth. Commun.* 3, 161 (1973); M. J. Wyratt, L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2433.
- [146] A. de Meijere, D. Kaufmann, O. Schallner, *Angew. Chem.* 83, 404 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 417 (1971).
- [147] W. R. Roth, W. P. Bang, P. Gobel, R. L. Sass, R. B. Turner, A. P. Yü, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3178 (1964).
- [148] J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2750 (1976).
- [149] P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 53, 1425 (1970).
- [150] J. C. Bunzli, D. C. Frost, L. Weiler, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1159; P. Bischof, D. Bosse, R. Gleiter, M. J. Kukla, A. de Meijere, L. A. Paquette, *Chem. Ber.* 108, 1218 (1975).
- [151] E. D. Stevens, J. D. Kramer, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* 41, 2266 (1976).
- [152] E. Heilbronner, R. Gleiter, T. Hoshi, A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* 56, 1594 (1973).
- [153] R. W. Thies, M. Gasic, D. Whalen, J. B. Grutzner, M. Sakai, B. Johnson, W. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2262 (1972); R. W. Thies, M. Sakai, D. Whalen, S. Winstein, *ibid.* 94, 2270 (1972).
- [154] R. S. Boikess, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 343 (1963).
- [155] M. R. Detty, L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
- [156] H. Prinzbach, V. Wessely, H. Fritz, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2765.
- [157] M. J. Goldstein, S. Natowsky, E. Heilbronner, V. Hornung, *Helv. Chim. Acta* 56, 294 (1973); G. Bieri, E. Heilbronner, M. J. Goldstein, R. S. Leight, M. S. Lipton, *Tetrahedron Lett.* 1975, 581.
- [158] H. E. Simmons, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 5208 (1967); R. Hoffmann, A. Imamura, G. D. Zeiss, *ibid.* 89, 5215 (1967); A. Tajiri, T. Nakajima, *Tetrahedron* 27, 6089 (1971); M. F. Semmelhack, J. S. Foos, S. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7325 (1973); M. D. Gordon, T. Fukunaga, H. E. Simmons, *ibid.* 98, 8401 (1976).
- [159] J. A. Berson, L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 8918 (1972).

## ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

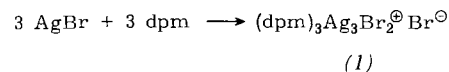
### Synthese und Kristallstruktur eines Silberbromid-Methylenbis(diphenylphosphan)-Komplexes mit trigonalbipyramidaler $\text{Ag}_3\text{Br}_2$ -Zentraleinheit

Von Aref A. M. Aly, Dietmar Neugebauer, Olli Orama, Ulrich Schubert und Hubert Schmidbaur<sup>[\*]</sup>

Vor kurzem haben wir über einen 2:1-Komplex von Gold(I)-chlorid mit Methylenbis(diphenylphosphan) berichtet<sup>[1]</sup>. Der

Ligand  $\text{CH}_2(\text{PPh}_2)_2$  („dpm“) zeichnet sich wie auch 1,8-Naphthyridine<sup>[2]</sup> und einige Phosphorylide<sup>[3]</sup> dadurch aus, daß in seinen zweikernigen Koordinationsverbindungen die Metallatome in enger räumlicher Nachbarschaft gehalten werden, so daß ein Übergang zur echten Metall-Metall-Bindung besonders begünstigt wird<sup>[4]</sup>. Bei dpm-Komplexen des Kupfers findet man aggregierte Verbände, deren Metallzentren die Vierfachkoordination anstreben<sup>[5]</sup>.

Im bisher noch nicht untersuchten System Silber(I)-halogenid/dpm haben wir jetzt entdeckt, daß speziell  $\text{AgBr}$  einen 1:1-Komplex (I) bildet, wobei formal drei Monomereinheiten unter Abdissoziation eines  $\text{Br}^-$ -Ions zu einem neuartigen  $\text{Ag}_3\text{Br}_2^+$ -Strukturelement zusammentreten:



Das aus äquimolaren Mengen der Reaktanden bei 20°C in Toluol erhaltene Produkt kristallisiert aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan und zeigt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  die Leitfähigkeit eines 1:1-Elektrolyten (bezogen auf das Trimer:  $17.2 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  bei 20°C). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist neben dem Phenyl-Multiplett nur ein komplexes Signal der  $\text{CH}_2$ -Gruppen auf, das die Strukturäquivalenz aller dpm-Einheiten andeutet. Das Ergebnis einer Röntgen-Strukturanalyse<sup>[6]</sup> ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

Die Silberatome bilden in (I) ein nahezu gleichseitiges Dreieck, das durch zwei ungefähr äquidistante Bromatome zur trigonalen Bipyramide ergänzt wird. Die Kanten des  $\text{Ag}_3$ -Dreiecks sind von dpm-Liganden einfach überbrückt, deren Phenylgruppen sterischer Behinderung durch Verdrehungen ausweichen. In dieser Anordnung haben die Silberatome die Koordinationszahl 4, doch weichen die Valenzwinkel etwas von der Tetraedergeometrie ab. Die beiden Bromatome des  $\text{Ag}_3\text{Br}_2$ -Käfigs sind an je drei Silberatome gebunden (spitze trigonale Pyramiden mit kleinen  $\text{AgBrAg}$ -Winkeln), während

[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, A. A. M. Aly (M.A.), D. Neugebauer, Dr. O. Orama [\*\*], Dr. U. Schubert  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat.