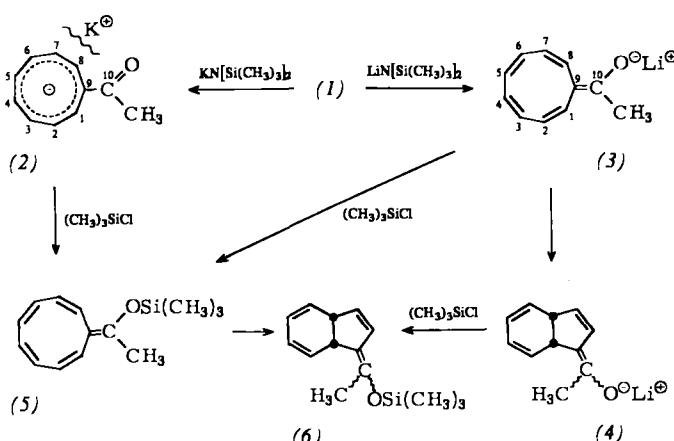


$\delta = 109.5$). Die hohe thermische Stabilität von (2) – selbst bei 4d Erwärmen auf 60°C trat keine Isomerisierung ein – ist in Einklang mit den NMR-Befunden.



Ein völlig verschiedenes Ergebnis brachte die analoge Umsetzung von (1) mit *Lithium-bis(trimethylsilyl)amid*. In diesem Fall weisen alle Daten des Produkts die Fulven-Struktur (3) als die richtige aus. ¹H-NMR (s. o.): 5.02 (dd, H⁴ und H⁵, J=12.5 bzw. 3.5 Hz), 5.37–5.88 (m, H², H³, H⁶, H⁷), 6.33 (d, H¹ und H⁸, J=12.5 Hz); ¹³C-NMR (s. o.): 116.0 (C⁹), 124.3–130.6 (C¹ bis C⁸), 146.8 (C¹⁰). Die in Tetrahydrofuran bei 50°C mit einer Halbwertszeit von 14 min beobachtbare Isomerisierung zum Dihydroinden-Derivat (4) ist in Einklang mit den NMR-Befunden.

Umsetzung von (2) oder (3) mit Trimethylchlorsilan in Tetrahydrofuran bei -78°C führte mit 95 % Ausbeute zum Silyl-Enolether (5). ¹H-NMR (CDCl₃, -25°C, δ rel. TMS int.): 0.23 (s, Si(CH₃)₃), 1.95 (s, CH₃), 5.47 (dd, H⁴ und H⁵, J=12.5 bzw. 3.5 Hz), 5.66–6.07 (m, H², H³, H⁶, H⁷), 6.27 (d, H¹ und H⁸, J=12.5 Hz); ¹³C-NMR (s. o.): 116.0 (C⁹), 122.5–129.0 (C¹ bis C⁸), 150.2 (C¹⁰). Mit diesen spektroskopischen Daten und der leichten Isomerisierung ($\tau_{1/2}$ in CDCl₃ bei 50°C: 3 min) zu (6)^[5], das auch aus (4) und Trimethylsilylchlorid zugänglich ist, bekräftigt auch der Silyl-Enolether (5) die Fulvenstruktur der Lithiumverbindung (3).

Die Neigung des Lithium-Kations, feste Kontakt-Ionenpaare mit dem Enolat-Sauerstoff zu bilden^[2, 6], wird durch die Zerstörung des aromatischen Charakters in (3) drastisch illustriert. Nahezu wie im Silyl-Enolether (5) besitzt der Neunring kaum mehr negative Ladung. Ähnliches Verhalten wie (3) zeigt auch die entsprechende Natriumverbindung in THF bei Raumtemperatur. Bei der Kaliumverbindung (2) kommt es – im Gegensatz zu „normalen“ Kalium-Enolaten^[6] – zur sprunghaften Änderung. Der Raumbedarf des Neunrings und die Tendenz zur Ladungsdelokalisierung bewirken die Spaltung des schwachen Kontakt-Ionenpaares unter Bildung eines Solvens-getrennten Ionenpaares. Für dessen Vorliegen in (2) spricht, daß Hexamethylphosphorsäure-triamid- oder Dimethylsulfoxid-enthaltende THF-Lösungen von (3) das gleiche ¹H-NMR-Spektrum zeigen wie (2). Aromatizität wird daher zu einem Ionenpaar-Effekt!^[7].

Bemerkenswert ist das unterschiedliche Ausmaß an Störung, das die RC(O)-Gruppe an den aromatischen 10π-Elektronen-Perimetern des [9]Annulen-Anions und des Azonins verursacht: Während bei dem Solvens-getrennten Anion (2) kaum ein Einfluß feststellbar ist, sind RC(O)-substituierte Azonine als Olefine zu charakterisieren^[3].

Wie der in hoher Ausbeute (95 %) gebildete Silyl-Enolether (5) zeigt, bieten RC(O)-substituierte Cyclononatetraenyl-Anionen einen bequemen Zugang zu Nonafulvenen^[1b]. So

führt die Umsetzung von (2) mit Acetylchlorid zu 10-Acetoxy-10-methylnonafulven in 80 % Ausbeute^[8].

Ein eingegangen am 6. Februar 1978 [Z 934a]

- [1] Vgl. a) G. Boche, D. Martens, W. Danzer, Angew. Chem. 81, 1003 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 984 (1969); G. Boche, H. Weber, D. Martens, A. Bieberbach, Chem. Ber., im Druck; zit. Lit.; b) K. Hafner, H. Tappe, Angew. Chem. 81, 564 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 593 (1969). M. Neuenschwander, A. Frey, Chimia 29, 212 (1975); 31, 333 (1977); zit. Lit.
- [2] Zusammenfassung: L. M. Jackman, B. C. Lange, Tetrahedron 33, 2737 (1977); R. Gompper, H. U. Wagner, Angew. Chem. 88, 389 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 321 (1976).
- [3] Zusammenfassung: A. G. Anastassiou, Acc. Chem. Res. 5, 281 (1972); s. auch A. G. Anastassiou, E. Reichmanis, S. J. Girgenti, J. Am. Chem. Soc. 99, 7393 (1977).
- [4] (1) wurde aus Natrium-cyclononatetraenid und Acetylchlorid in Tetrahydrofuran bei -20°C mit 95 % Ausbeute hergestellt.
- [5] Das Gemisch der Isomere bezüglich der exocyclischen Doppelbindung wurde noch nicht getrennt.
- [6] H. O. House, A. V. Prabhu, W. V. Phillips, J. Org. Chem. 41, 1209 (1976); L. M. Jackman, R. C. Haddon, J. Am. Chem. Soc. 95, 3687 (1973); zit. Lit.
- [7] Die Eigenschaften der den Acetylverbindungen (2) und (3) entsprechenden Benzoylverbindungen sind ganz analog.
- [8] Daneben erhält man in 12 % Ausbeute ein Gemisch von C-Acylierungsprodukten.

Reduktion von 1,3-Diphenylallyl-Anionen über Dianion-Radikale zu Trianionen mit Lithium, Natrium, Kalium und Caesium als Gegenionen^[**]

Von Gernot Boche und Klaus Buckl^{[*}]

Elektronentransfer-Reaktionen sind präparativ sowie aus mechanistischer Sicht von weitreichender Bedeutung. Über die Oxidation von Allyl-Anionen zu Allyl-Radikalen haben wir vor kurzem berichtet^[1]; im folgenden wird die Reduktion zu Allyl-Dianion-Radikalen und Allyl-Trianionen beschrieben.

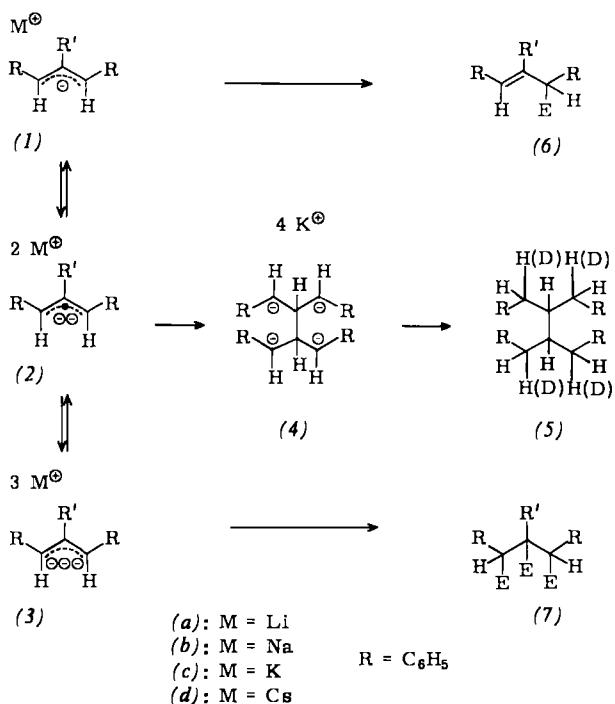
Reaktion von 1,3-Diphenylallyl-lithium^[2] (1a), R'=H, mit Kalium in Tetrahydrofuran (THF) führte nach 3–10 h Rühren bei Raumtemperatur und Aufarbeitung mit D₂O in 15±5 % Ausbeute^[3] zum vierfach deuterierten Kohlenwasserstoff (5), dessen Konstitution durch unabhängige Synthese^[4] gesichert wurde. Da (5) aus dem Triaanion (4) entstand und dieses durch Dimerisierung des Dianion-Radikals (2c), R'=H, gebildet wurde, beweist diese, nur bei (1a), R'=H, beobachtbare Reaktionsfolge die primäre Einelektronenübertragung. Nicht dimerisiertes Dianion-Radikal wurde zum Trianion (3c), R'=H, weiterreduziert. Dessen Struktur konnte durch Protonierung mit H₂O bzw. Deuterierung mit D₂O zu (7), R'=H, E=H^[5a] bzw. D bewiesen werden^[5b].

Triphenylallyl-lithium^[6] (1a), R'=C₆H₅, ließ sich mit Li-, Na- und K-Dihydronaphthylid^[7] sowie mit Lithium, Natrium, Kalium und Caesium reduzieren. Dabei wurde – wohl aus sterischen Gründen^[4b] – in keinem Fall Dimerisierung der Dianion-Radikale (2a–d), R'=C₆H₅, sondern ausschließlich Bildung der rotbraunen (3a–c), R'=C₆H₅, oder schwarzen (3d), R'=C₆H₅, Allyl-Trianionen festgestellt.

Der Strukturbeweis gelang wieder durch Umsetzung mit Elektrophilen. So ergab die Protonierung mit H₂O den Kohlenwasserstoff (7), E=H, R'=C₆H₅^[5a], während mit D₂O die entsprechende Trideuterioverbindung (7), E=D,

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. K. Buckl
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



R' = C₆H₅, entstand (Ausbeute in beiden Fällen 95 %). Mit Dimethylsulfat wurde die Trimethylverbindung (7), E = CH₃, R' = C₆H₅, in 84 % Ausbeute erhalten.

Nicht alle Elektrophile reagieren jedoch auf diese Weise: Diethylsulfat lieferte einen Olefinanteil (6), E = C₂H₅, R' = C₆H₅, von 42 %, Methyliodid bzw. Trimethylchlorsilan die Olefine (6), E = CH₃ bzw. Si(CH₃)₃^[6], R' = C₆H₅ (91 bzw. 81 %). Das Allyl-Trianion (3), R' = C₆H₅, ist daher ein Nucleophil, das in besonderem Maße zu Elektronentransfer-Reaktionen neigt.

Diese Eigenschaft zeigte sich auch bei der Reaktion mit Elektronenacceptoren. So wurde Iod in Iodid und Nitrobenzol in das Nitrobenzol-Dianion^[8] übergeführt, wobei aus dem Allyl-Trianion (3), R' = C₆H₅, das Allyl-Anion (1), R' = C₆H₅, entstand.

Erstmals konnten wir ein Trianion (3d), R' = C₆H₅, mit Cs⁺-Gegenionen herstellen, das in THF sogar bei Raumtemperatur stabil ist^[9]. Das den Trianionen (3), R' = C₆H₅, zugrundeliegende Kohlenstoffgerüst weist eine weitere Besonderheit auf: Da auch das entsprechende Allyl-Kation zugänglich ist^[10], kann es in fünf Oxidationsstufen auftreten. Polarographische Untersuchungen sind im Gange^[11].

Eingegangen am 10. Februar 1978 [Z 934b]

- [1] G. Boche, D. R. Schneider, Angew. Chem. 89, 907 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 869 (1977).
- [2] H. H. Freedman, V. R. Sandel, B. P. Thill, J. Am. Chem. Soc. 89, 1762 (1967).
- [3] Die Reaktionsdauer hängt bei solchen heterogenen Umsetzungen von der Oberflächenbeschaffenheit des Metalls und der Rürgeschwindigkeit ab.

umgewandelt wird. Protonierung dieses Dianions sowie des Tetraanions (4) ergab identische Produkte. – b) Vgl. J. W. Burley, R. Ife, R. N. Young, Chem. Commun. 1970, 1256; G. C. Greenacre, R. N. Young, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1975, 1661.

- [5] a) A. Claus, H. Mercklin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18, 2932 (1885).
– b) Dieses Ergebnis geht auf ein Experiment von D. R. Schneider zurück.

- [6] J. E. Mulvaney, D. Savage, J. Org. Chem. 36, 2592 (1971).

- [7] Setzt man das Allyl-Anion (1), R' = C₆H₅, mit zwei Äquivalenten Kalium-dihydronaphthylid um, entsteht das Trianion (3), R' = C₆H₅, in ≥ 92 % Ausbeute. Natrium- bzw. Lithium-dihydronaphthylid führen zu 45- bzw. 15proz. Reduktion.

- [8] W. H. Smith, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 97, 5203 (1975).

- [9] a) Trilitiumverbindungen: vgl. z. B. W. Priester, R. West, J. Am. Chem. Soc. 98, 8421, 8426 (1976); J. J. Bahl, R. B. Bates, W. A. Beavers, C. R. Launer, ibid. 99, 6126 (1977) und zit. Lit.; b) C. F. Koelsch, ibid. 79, 4439 (1957), stellte eine Trinatriumverbindung, E. G. Janzen, J. G. Pacifici, ibid. 87, 5504 (1965), die entsprechende Trikaliumverbindung her; c) E. Grovenstein Jr., Th. H. Longfield, D. E. Quest, ibid. 99, 2800 (1977), beschrieben ein Dianion, in dem die beiden negativen Ladungen voneinander getrennt sind, mit Cs⁺-Gegenionen.

- [10] Beim Erwärmen des Allylbromids (6), E = Br, R' = C₆H₅, in Cyclohexan entsteht 2,3-Diphenyllinden; als Zwischenstufe muß das 1,2,3-Triphenylallyl-Kation auftreten [vgl. F. Bergmann, J. Org. Chem. 6, 543 (1941)].

- [11] Anmerkung bei der Korrektur (15. 3. 1978): Auch 1,3-Diphenyl-2-azallyl-natrium läßt sich – z. B. mit Lithium – über das Dianion-Radikal, welches in 10 ± 5 % Ausbeute ein C-verknüpftes Dimer liefern, zum Trianion reduzieren.

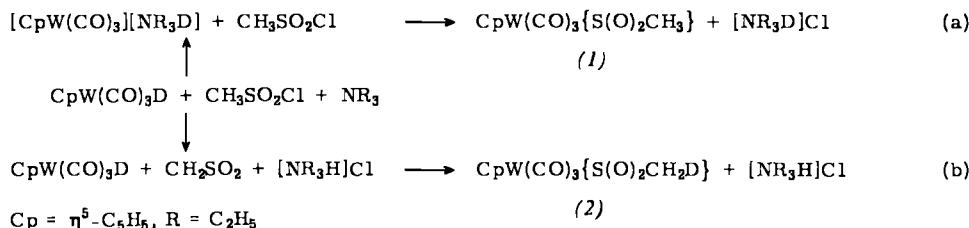
Nachweis der „Sulfen“-Einschiebung in die Metall-Wasserstoff-Bindung

Von Ingo-Peter Lorenz^[*]

Den S-Oxiden von Thiocarbonylderivaten kommt präparatives und theoretisches Interesse zu^[1, 2]. Die Stammverbindungen H₂C=SO und H₂C=S²⁻ („Sulfin“ und „Sulfen“) sind äußerst instabil und zeichnen sich in situ durch vielfältige Reaktionsmöglichkeiten aus. Eine „Sulfen-Insertion“ in die Metall-Wasserstoff-Bindung wurde vor kurzem als erste Sulfenreaktion in der Komplexchemie diskutiert^[3] und nunmehr durch D-Markierungsexperimente nachgewiesen.

Frühere Umsetzungen der Hydride η⁵-C₅H₅M(CO)₃H (M = Cr, Mo, W) mit Methansulfonylchlorid^[3, 4] hatten nicht zum erwünschten Produkt η⁵-C₅H₅M(CO)₃{S(O)₂CH₃} geführt, das im Falle M = W erst nach Zusatz eines tertiären Amins entstand^[3]. Hierfür kamen zwei Reaktionswege in Frage: erstens die stabilisierende Quaternisierung des Amins, welche den Angriff des Sulfonylchlorids erleichtert, zweitens die Reaktionsbeteiligung von Sulfen (Thioformaldehyd-S,S-dioxid).

Die Umsetzung von η⁵-C₅H₅W(CO)₃D mit CH₃SO₂Cl und Triethylamin – als Sulfengenerator^[1a] – sollte Klärung bringen. Tatsächlich entsteht ausschließlich die monodeuterierte Methansulfinato-S-Verbindung η²-C₅H₅W(CO)₃{S(O)₂CH₂D} (2) und protoniertes Triethylammoniumchlorid. Somit wird Reaktionsweg (a) über die basekatalysierte intermolekulare HCl- oder DCl-Abspaltung ausgeschlossen und Reaktionsweg (b) über die Sulfen-Einschiebung mit vorausgehender intramolekularer HCl-Abspaltung bestätigt:



[4] a) Umsetzung des Olefins (6), R' = E = H, mit Lithium in THF bei -78 °C; das intermediäre Radikalanion dimerisiert zu einem Dianion, das durch D₂O in den zweifach deuterierten Kohlenwasserstoff (5)

[*] Dr. I.-P. Lorenz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1