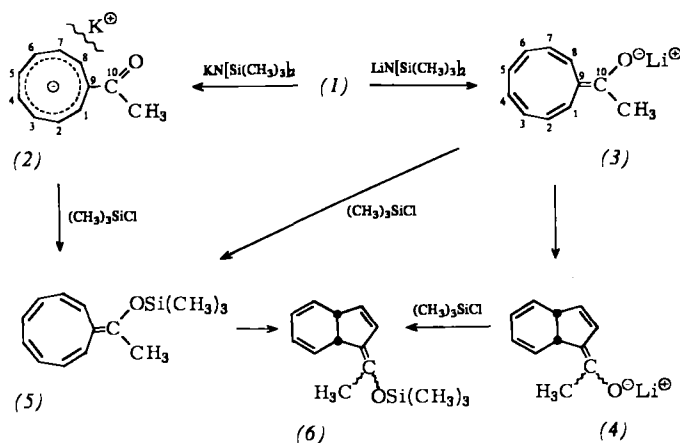


$\delta=109.5$ ). Die hohe thermische Stabilität von (2) – selbst bei 4 d Erwärmen auf 60°C trat keine Isomerisierung ein – ist in Einklang mit den NMR-Befunden.



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.  $^1\text{H-NMR}$  (s. o.): 5.02 (dd,  $\text{H}^4$  und  $\text{H}^5$ ,  $J=12.5$  bzw. 3.5 Hz), 5.37–5.88 (m,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^7$ ), 6.33 (d,  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^8$ ,  $J=12.5$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (s. o.): 116.0 ( $\text{C}^9$ ), 124.3–130.6 ( $\text{C}^1$  bis  $\text{C}^8$ ), 146.8 ( $\text{C}^{10}$ ). 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  $-78^\circ\text{C}$  führte mit 95 % Ausbeute zum Silyl-Enolether (5).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-25^\circ\text{C}$ ,  $\delta$  rel. TMS int.): 0.23 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.95 (s,  $\text{CH}_3$ ), 5.47 (dd,  $\text{H}^4$  und  $\text{H}^5$ ,  $J=12.5$  bzw. 3.5 Hz), 5.66–6.07 (m,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^7$ ), 6.27 (d,  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^8$ ,  $J=12.5$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (s. o.): 116.0 ( $\text{C}^9$ ), 122.5–129.0 ( $\text{C}^1$  bis  $\text{C}^8$ ), 150.2 ( $\text{C}^{10}$ ). Mit diesen spektroskopischen Daten und der leichten Isomerisierung ( $\tau_{1/2}$  in  $\text{CDCl}_3$  bei 50°C: 3 min) zu (6)<sup>[5]</sup>, 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<sup>[2,6]</sup>, 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<sup>[6]</sup> – zur sprunghaften Änderung. Der Raumbedarf des Neunrings und die Tendenz zur Ladungsdelokalisierung bewirken die Spaltung des schwachen Kontakt-Ionenpaars unter Bildung eines Solvens-getrennten Ionenpaars. Für dessen Vorliegen in (2) spricht, daß Hexamethylphosphorsäure-trisamid- oder Dimethylsulfoxid-enthaltende THF-Lösungen von (3) das gleiche  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen wie (2). Aromatizität wird daher zu einem Ionenpaar-Effekt<sup>[7]</sup>.

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

Wie der in hoher Ausbeute (95 %) gebildete Silyl-Enolether (5) zeigt, bieten  $\text{RC(O)}$ -substituierte Cyclononatetraenyl-Anionen einen bequemen Zugang zu Nonafulvenen<sup>[1b]</sup>. So

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

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  $-20^\circ\text{C}$  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<sup>[\*\*]</sup>

Von Gernot Boche und Klaus Buckl<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup>; im folgenden wird die Reduktion zu Allyl-Dianion-Radikalen und Allyl-Trianionen beschrieben.

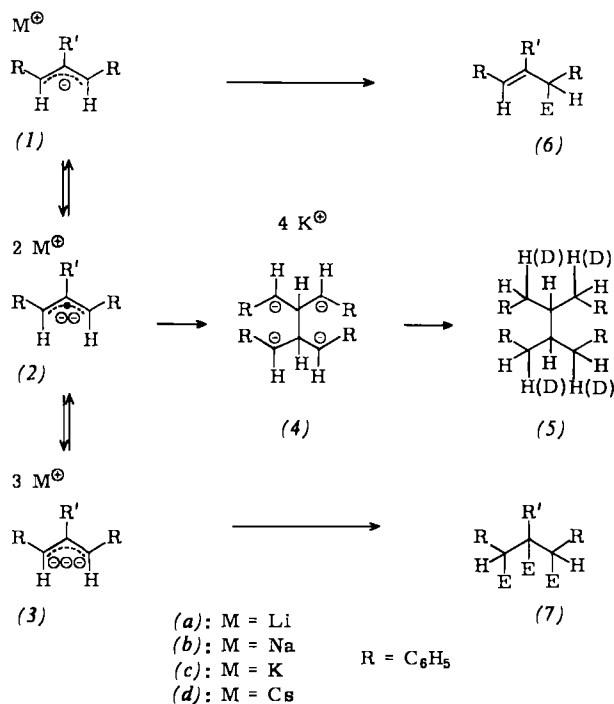
Reaktion von 1,3-Diphenylallyl-lithium<sup>[2]</sup> (1a),  $\text{R}'=\text{H}$ , mit Kalium in Tetrahydrofuran (THF) führte nach 3–10 h Rühren bei Raumtemperatur und Aufarbeitung mit  $\text{D}_2\text{O}$  in  $15 \pm 5$  % Ausbeute<sup>[3]</sup> zum vierfach deuterierten Kohlenwasserstoff (5), dessen Konstitution durch unabhängige Synthese<sup>[4]</sup> gesichert wurde. Da (5) aus dem Tetraanion (4) entstand und dieses durch Dimerisierung des Dianion-Radikals (2c),  $\text{R}'=\text{H}$ , gebildet wurde, beweist diese, nur bei (1a),  $\text{R}'=\text{H}$ , beobachtbare Reaktionsfolge die primäre Einelektronenübertragung. Nicht dimerisiertes Dianion-Radikal wurde zum Trianion (3c),  $\text{R}'=\text{H}$ , weiterreduziert. Dessen Struktur konnte durch Protonierung mit  $\text{H}_2\text{O}$  bzw. Deuterierung mit  $\text{D}_2\text{O}$  zu (7),  $\text{R}'=\text{H}$ ,  $\text{E}=\text{H}$ <sup>[5a]</sup> bzw. D bewiesen werden<sup>[5b]</sup>.

Triphenylallyl-lithium<sup>[6]</sup> (1a),  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ , ließ sich mit Li-, Na- und K-Dihydronaphthylid<sup>[7]</sup> sowie mit Lithium, Natrium, Kalium und Caesium reduzieren. Dabei wurde – wohl aus sterischen Gründen<sup>[4b]</sup> – in keinem Fall Dimerisierung der Dianion-Radikale (2a–d),  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ , sondern ausschließliche Bildung der rotbraunen (3a–c),  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ , oder schwarzen (3d),  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ , Allyl-Trianionen festgestellt.

Der Strukturbeweis gelang wieder durch Umsetzung mit Elektrophilen. So ergab die Protonierung mit  $\text{H}_2\text{O}$  den Kohlenwasserstoff (7),  $\text{E}=\text{H}$ ,  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>[5a]</sup>, während mit  $\text{D}_2\text{O}$  die entsprechende Trideuterioverbindung (7),  $\text{E}=\text{D}$ ,

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

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



R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, entstand (Ausbeute in beiden Fällen 95 %). Mit Dimethylsulfat wurde die Trimethylverbindung (7), E = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, in 84 % Ausbeute erhalten.

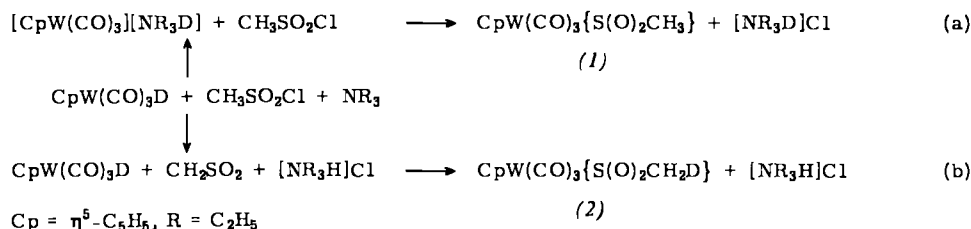
Nicht alle Elektrophile reagieren jedoch auf diese Weise: Diethylsulfat lieferte einen Olefinanteil (6), E = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, von 42 %, Methyliodid bzw. Trimethylchlorsilan die Olefine (6), E = CH<sub>3</sub> bzw. Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [6], R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (91 bzw. 81 %). Das Allyl-Trianion (3), R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 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' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, das Allyl-Anion (1), R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, entstand.

Erstmals konnten wir ein Trianion (3d), R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, mit Cs<sup>+</sup>-Gegenionen herstellen, das in THF sogar bei Raumtemperatur stabil ist [9]. Das den Trianionen (3), R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 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 Rührgeschwindigkeit ab.



- [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 D<sub>2</sub>O in den zweifach deuterierten Kohlenwasserstoff (5)

- 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' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, mit zwei Äquivalenten Kalium-dihydronaphthylid um, entsteht das Trianion (3), R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 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) Trilithiumverbindungen: 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<sup>+</sup>-Gegenionen.  
[10] Beim Erwärmen des Allylbromids (6), E = Br, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, in Cyclohexan entsteht 2,3-Diphenylindin; 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 liefert, 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 H<sub>2</sub>C=SO und H<sub>2</sub>C=SO<sub>2</sub> („Sulfen“ 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  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$  (M = Cr, Mo, W) mit Methansulfonylchlorid [3, 4] hatten nicht zum erwünschten Produkt  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\{\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3\}$  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-dioxyd).

Die Umsetzung von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{D}$  mit CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl und Triethylamin – als Sulfengenerator [1a] – sollte Klärung bringen. Tatsächlich entsteht ausschließlich die monodeuterierte Methansulfinato-S-Verbindung  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\{\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_2\text{D}\}$  (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:

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