

Der Strukturbeweis für (7a) und (7b) beruht vor allem auf den Spektren (Tabelle 1). Die Signale der Brückenkopfprotonen treten wegen der benachbarten CN-Gruppen bei sehr niedrigem Feld auf [ $\delta = 6.84$  bzw. 6.76].

Abbildung 1 zeigt die UV/VIS-Spektren von (7a), (7b), TCNQ und (3). Wie erwartet liegen die neuen Banden von (7a) und (7b) – Banden, die weder bei der Donor- noch der Acceptoreinheit allein gefunden wurden – im sichtbaren Bereich, und das Absorptionsmaximum von (7b) tritt wegen der höheren  $\pi$ -Basizität des Anisolringes bei viel höherer Wellenlänge auf als das von (7a). Anders als bei (3)<sup>[9]</sup> sind diese langwelligen Absorptionsmaxima bei (7a) und (7b) stark sol-

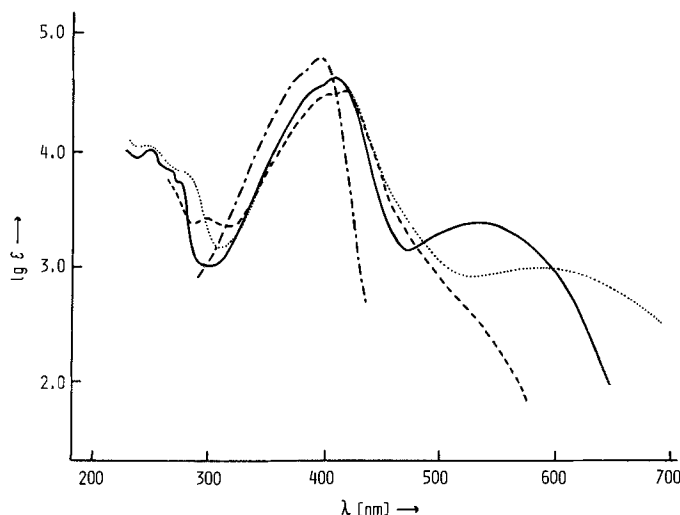


Abb. 1. UV/VIS-Spektren von (7a) (—), (7b) (---), TCNQ (---) und (3) (---) in Dichlormethan.

vensabhängig; mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels wird Blauverschiebung beobachtet [(7a):  $\lambda_{\max} = 535$  nm in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 505 nm in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; (7b): 584 bzw. 544 nm]<sup>[10]</sup>. Diese Befunde legen nahe, daß die langwelligen Banden CT-Übergängen zwischen Benzolringen und der TCNQ-Einheit zuzuordnen sind. Nach Abbildung 1 ist die CT-Wechselwirkung in (7a) stärker als in (3)<sup>[4a]</sup>; so absorbiert (7a) bei 535 nm fast achtmal stärker als (3). Aus diesen Befunden sollten sich Informationen über die Abhängigkeit der intramolekularen CT-Bande von der gegenseitigen Orientierung der Donor- und Acceptoreinheiten ableiten lassen.

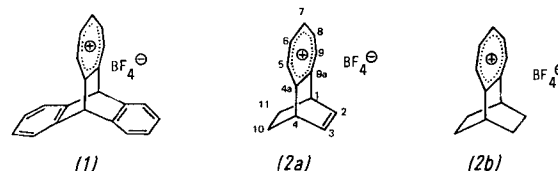
Eingegangen am 30. Oktober 1979 [Z. 495 a]

- [1] T. Nakazawa, I. Murata, J. Am. Chem. Soc. 99, 1996 (1977); siehe auch D. N. Butler, I. Gupta, Can. J. Chem. 56, 80 (1978); T. Nakazawa, N. Abe, K. Kubo, I. Murata, Tetrahedron Lett. 1979, 4995.
- [2] H. Iwamura, K. Makino, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 720.
- [3] Vgl. A. F. Garito, A. J. Heeger, Acc. Chem. Res. 7, 232 (1974).
- [4] a) M. Yoshida, H. Tatemitsu, Y. Sakata, S. Misumi, Tetrahedron Lett. 1976, 3821; b) M. Yoshida, Y. Tochiaki, H. Tatemitsu, Y. Sakata, S. Misumi, Chem. Lett. 1978, 829; c) H. Tatemitsu, B. Natsume, M. Yoshida, Y. Sakata, S. Misumi, Tetrahedron Lett. 1978, 3459.
- [5] H. A. Staab, H.-E. Henke, Tetrahedron Lett. 1978, 1955.
- [6] T. H. Regan, J. B. Miller, J. Org. Chem. 32, 2789 (1967).
- [7] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und passende <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.
- [8] R. C. Wheland, E. L. Martin, J. Org. Chem. 40, 3101 (1975).
- [9] Das UV/VIS-Spektrum von (3) ist nicht solvensabhängig; S. Misumi, persönliche Mitteilung.
- [10] Diese ungewöhnlich starken Blauverschiebungen lassen sich noch nicht völlig erklären.

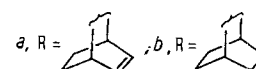
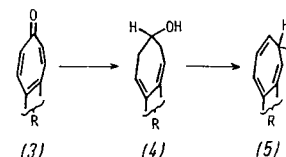
## 1,4-Dihydro-1,4-ethano-benzotropylium-tetrafluoroborat; Synthese und intramolekulare Charge-Transfer-Wechselwirkung<sup>[\*\*]</sup>

Von Tomoo Nakazawa, Yoshihide Niimoto, Keiji Kubo und Ichiro Murata<sup>[\*]</sup>

Wir haben bereits früher beobachtet, daß in (1) zwischen der Tropyliumeinheit und den Benzolringen trotz minimaler Überlappung der Orbitalsysteme von Donor und Acceptor starke intramolekulare Charge-Transfer-(CT)-Wechselwirkung besteht<sup>[1]</sup>. Im Prinzip sollte sich die aromatische Einheit als Donor durch Olefine ersetzen lassen, d. h. die Titelverbindung (2a) wäre ein aussichtsreicher Kandidat für die Prüfung auf intramolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen weiter voneinander entfernten Gruppen. Wir berichten über Synthese und Eigenschaften von (2a) und dem Dihydro-Analogon (2b) als Vergleichsverbindung.



Reduktion des überbrückten Tropons (3a)<sup>[2]</sup> [ $\text{NaBH}_4$  in wäßrigem  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei Raumtemperatur] ergab das Dienol (4a)<sup>[3]</sup> [farblose Nadeln, Fp = 90.5–91.5 °C] in 65% Ausbeute. (4a) wurde in sein Mesylat umgewandelt [ $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  und  $\text{Et}_3\text{N}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ], das (ohne Isolierung) mit 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  das Tropoliden-Derivat (5a)<sup>[3]</sup> in 77% Ausbeute ergab. Anschließend Hydridabstraktion mit Trityl-tetrafluoroborat führte in 57% Ausbeute zum Salz (2a)<sup>[3]</sup> [farblose Nadeln, Fp = 116–117 °C (Zers.)]. Analog wurde ausgehend von (3b) (2b)<sup>[2]</sup> synthetisiert [farblose Plättchen, Fp = 130.5 °C (Zers.)].



Der Strukturbeweis für (2a) und (2b) beruht auf den Spektren (Tabelle 1). Als Konsequenz der starken Wechselwirkung in einem angeregten Zustand zeigt (2a) charakteristische Absorptionen, die bei der Vergleichsverbindung (2b)<sup>[4]</sup> fehlen (Abb. 1). Hervorzuheben im Spektrum von (2a) ist eine Bande bei 325 nm (in Acetonitril), die sich im weniger polaren Dichlormethan<sup>[5]</sup> nach 334 nm verschiebt und damit eine CT-Wechselwirkung zwischen der Tropyliumeinheit und dem  $\pi$ -System des Ethylens nahelegt<sup>[6]</sup>.

[\*] Prof. Dr. T. Nakazawa, Y. Niimoto, K. Kubo, Prof. Dr. I. Murata<sup>[\*]</sup>  
Department of Chemistry, Faculty of Science,  
Osaka University, Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

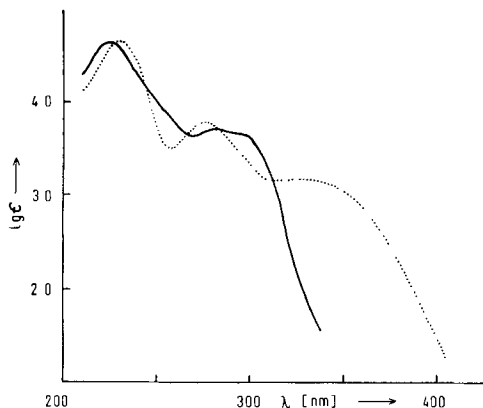
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Erziehungsministerium (No. 343007) unterstützt. Wir danken Prof. S. Ikeda, Herrn T. Ozeki und Herrn K. Yokoi für die Messung der Reduktionspotentiale.

[<sup>†</sup>] Korrespondenzautor.

Tabelle 1. Vergleich der physikalischen Eigenschaften von (2a) und (2b) mit denen von Tropylium-tetrafluorborat.

Verb.	UV $\lambda_{\max}$ [nm] (lg $\epsilon$ ) in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in CH <sub>3</sub> CN		<sup>1</sup> H-NMR in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> $\delta$ -Werte	<sup>13</sup> C-NMR in CD <sub>3</sub> CN $\delta$ -Werte	pK <sub>R</sub> <sup>+</sup> [e]	E <sub>1/2</sub> [V vs SCE] [f]
(2a)	236 (4.58)	230.7 (4.65)	1.55–2.05 (m, H-10, 11), 4.80 (m, H-1, 4), 6.76 (m, H-2, 3), 9.06 (m, C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> )	24.0 (C-10, 11), 48.4 (C-1, 4), 134.9 (C-2, 3), 174.8 (C-4a, 9a), 149.5 (C-5, 9), 152.5 (C-6, 8), 150.8 (C-7)	8.4 <sub>7</sub>	–0.44 <sub>1</sub>
(2b)	230.3 (4.57)	225 (4.64)	1.41–1.66 (m, H-2, 3, 10, 11 <i>syn</i> ), 2.06–2.30 (m, H-2, 3, 10, 11 <i>anti</i> ), 3.82 (m, H-1, 4), 9.04 (m, C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> )	24.5 (C-2, 3, 10, 11), 42.5 (C-1, 4), 176.6 (C-4a, 9a), 151.5 (C-5, 9), 152.2 (C-6, 8), 151.2 (C-7) [c]	8.8 <sub>2</sub>	–0.45 <sub>5</sub>
Tropylium-BF <sub>4</sub> <sup>–</sup>	217	296.5 (3.64) sh	9.30 in CH <sub>3</sub> CN [b]	155.4 [d]	4.7 <sub>0</sub>	–0.24 <sub>8</sub>
	280 [a]					

[a] J. Feitlson, J. Chem. Phys. 43, 2511 (1965); A. Julg, J. Chim. Phys. 62, 1372 (1965). [b] G. Fraenkel, R. E. Carter, A. McLachlan, J. J. Richards, J. Am. Chem. Soc. 82, 5846 (1960); K. M. Harmon, A. B. Harmon, B. C. Thompson, ibid. 89, 5309 (1967); R. W. Hurray, M. L. Kaplan, Tetrahedron Lett. 1967, 1307. [c] K. Okamoto, unveröffentlicht. Wir danken Prof. Okamoto, daß er uns über diese Befunde informierte. [d] H. Spiesecke, W. G. Schneider, Tetrahedron Lett. 1961, 468. [e] Spektrophotometrisch in 20-proz. wäßrigem CH<sub>3</sub>CN gemessen. [f] Polarographisch in CH<sub>3</sub>CN mit Tetraethylammonium-perchlorat als Leitelektrolyt bei 25 °C gemessen.

Abb. 1. UV-Spektren von (2a) (····) und (2b) (—) in CH<sub>3</sub>CN.

Um den Einfluß der elektronischen Wechselwirkung auf die Grundzustandsstabilität der Tropyliumeinheit zu prüfen, haben wir die pK<sub>R</sub><sup>+</sup>-Werte und die Reduktionspotentiale von (2a) und (2b) gemessen (Tabelle 1). Die Tropyliumeinheit in (2a) und (2b) ist wesentlich stabiler als das unsubstituierte Tropylium-Ion; dies ist in Einklang mit der Zunahme des Reduktionspotentials (der Abnahme der Elektronenaffinität). Die bemerkenswert hohen pK<sub>R</sub><sup>+</sup>-Werte und Reduktionspotentiale von (2a) und (2b) scheinen auf einem induktiven Elektronendonoreffekt der Alkylbrücke zu beruhen<sup>[7]</sup>. Auf den ersten Blick sollte die vermeintliche CT-Wechselwirkung, die im UV-Spektrum von (2a) beobachtet wurde, die Tropyliumeinheit stabilisieren. Interessanterweise ist der pK<sub>R</sub><sup>+</sup>-Wert von (2a) kleiner als der von (2b), wenn auch nur um 0.35 pK-Einheiten. Auch die geringfügige Abnahme des Reduktionspotentials von (2a) gegenüber dem von (2b) spiegelt diesen Trend wider<sup>[8]</sup>. Diese Beobachtungen zeigen, daß die CT-Wechselwirkung zwischen der Tropyliumeinheit und dem  $\pi$ -System des Ethylens im angeregten Zustand von (2a) stärker begünstigt ist als im Grundzustand.

Eingegangen am 15. April 1980 [Z 495 b]

- [1] T. Nakazawa, I. Murata, J. Am. Chem. Soc. 99, 1996 (1977); siehe auch D. N. Butler, I. Gupta, Can. J. Chem. 56, 80 (1978); T. Nakazawa, N. Abe, K. Kubo, I. Murata, Tetrahedron Lett. 1979, 4995.
- [2] T. Nakazawa, Y. Niimoto, I. Murata, Tetrahedron Lett. 1978, 569.
- [3] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und passende <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.
- [4] G. Hohlneicher, R. Kiessling, H. C. Jutz, P. A. Straub, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 60 (1966); P. Schuster, D. Vedrala, O. E. Polansky, Monatsh. Chem. 100, 1 (1969).
- [5] E. Kosower, J. Am. Chem. Soc. 80, 3253 (1958); K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 661, 1 (1963); C. Rei-

chardt, K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 11, 1 (1968); M. Feldmann, B. G. Graves, J. Phys. Chem. 70, 955 (1966).

- [6] Die CT-Bande von (2a) wird auch im MCD-Spektrum beobachtet und durch modifizierte CNDO/2-Rechnungen bestätigt. M. Hatano, A. Tajiri, noch unveröffentlicht.
- [7] Die Reduktionspotentiale von Tropylium-Ionen nehmen mit wachsender Methylsubstitution zu; siehe K. Takeuchi, Y. Yokomichi, T. Kurosaki, Y. Kimura, K. Komatsu, K. Okamoto, Abstracts M33, 29th Symposium on Organic Reaction Mechanisms, Osaka, 4.–7. Okt. 1978.
- [8] Dieser Befund läßt sich unter Berücksichtigung des unterschiedlichen induktiven Effekts der Ethano- und Etheno-Brücken in (2b) bzw. (2a) erklären. Die Stabilisierung der Tropyliumeinheit in (2a) durch Elektronenzufuhr aus dem  $\pi$ -Orbital der Ethyleneinheit sollte sich im Grundzustand des Moleküls nicht wesentlich auswirken. Vgl. H. Iwamura, K. Makino, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 720; K. Yamamura, T. Nakazawa, I. Murata, Angew. Chem. 92, 565 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 7 (1980).

### Ligandeigenschaften-Steuerung im katalytischen System Nickel(0)/Butadien/P-Liganden: Dominanz „sterischer“ Faktoren bei der Steuerung der Oligomerenverteilung<sup>[\*\*]</sup>

Von Paul Heimbach, Joachim Kluth, Hartmut Schenkluhn und Bruno Weimann<sup>[\*]</sup>

Die Steuerung der Isomerenverteilung bei der Cyclooligomerisation von Butadien an Nickel-Ligand-Katalysatoren läßt sich auf mehrere, voneinander unabhängige Ligandassoziationsprozesse zurückführen<sup>[1]</sup>. Dieser Befund ermöglicht es, die Steuerung der einzelnen Assoziationsprozesse durch Ligandeigenschaften zu untersuchen und somit die Ergebnisse an mehreren Modellkomplexen zu vergleichen. Wir berichten hier als Beispiel einer derartigen Analyse über die Steuerung des Oligomerisationsgrades (zur Steuerung der Cyclodimerenverteilung siehe<sup>[2]</sup>).

Um quantitative Aussagen über die – von Eigenschaften der Liganden abhängige – Steuerung des Oligomerisationsgrades (siehe Tabelle 1) bei konstantem [L]<sub>0</sub>/[Ni]<sub>0</sub>-Verhältnis von 1 zu erhalten, wurde der Trimerenanteil durch multiliniare Regressionsanalyse untersucht<sup>[3]</sup>. Die Ligandeigen-

[\*] Prof. Dr. P. Heimbach [ \* ], Dipl.-Chem. J. Kluth, Dr. H. Schenkluhn [ \* ] Universität Essen-Gesamthochschule, Fachbereich 8 – Chemie, Organische Chemie I Postfach 6843, D-4300 Essen 1 und Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim/Ruhr Dr. B. Weimann Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim/Ruhr

[\*\*] Korrespondenzautoren.

[\*\*] Steuerung metallkatalysierter Reaktionen, 10. Mitteilung. – 9. Mitteilung: P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn in B. Pullman: Catalysis in Chemistry and Biochemistry: Theory and Experiment. Vol. 12. D. Reidel, Dordrecht 1979, S. 227.